PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOW. „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“ WE LWOWIE, I POL. TOW. CHEMICZNEGO W WARSZAWIE ORAZ Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

NR. 5—6. LWÓW, MAJ — CZERWIEC 1926. ROCZNIK X.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

Dnia 1 czerwca 1926 wybrany został Prezydentem Rzeczypospolitej Prof. Dr. h. c. IGNACY MOŚCICKI, Dyrektor Chemicznego Instytutu Badawczego.

Dając wyraz swej radości z powodu tego wyboru i składając Panu Prezydentowi najserdeczniejsze życzenia pełnego powodzenia na Jego drodze jesteśmy pewni, że oddajemy tem powszechną opinję chemików polskich.

Chemicy patrząc codziennie na przemianę wartości dóbr materjalnych narodu i przykładając do niej stale ręki znają dobrze doniosłość planowych wysiłków nad zapewnieniem krajowi samostarczalności i niezależności w tym względzie. A właśnie przy organizowaniu pracy w tym kierunku obecny Pan Prezydent stał

zawsze na czele chemików naszych. To też ufamy, że czas Jego Prezydentury przyniesie narodowi poza innemi korzyściami jeszcze i utrwalenie w umysłach, przynajmniej sfer kierujących jasnej świadomości o tem, jak doniosłym jest ten podstawowy problem gospodarki państwowej, jak czuły na małe nawet omyłki i jak głębokiej znajomości spraw jego trzeba, aby nim kierować po jedynej drodze ciągłego rozwoju.

Redakcja.

J. ZAWADZKI I S. JAROSZEWSKI.

ZE STUDJÓW NAD WĘGLEM POLSKIM.

Wydajność produktów destylacji rozkładowej w temperaturach niskich.

I.

Chemja węgla wkroczyła w ostatniem dziesięcioleciu na nowe tory. Starano się najrozmaitszemi metodami wyodrębniać substancje, już w stanie gotowym w węglu się znajdujące, lub też otrzymane drogą przemian niezbyt głębokich, a mogące rzucić światło na charakter chemiczny substancyj pierwotnych. Danych pod tym względem nie mogła dostarczyć destylacja rozkładowa węgla w temperaturach wysokich, stosowana w gazowniach i koksowniach, ponieważ substancje, przy dystylacji tej powstające, są produktem bardzo daleko posuniętego rozkładu.

Postęp wprowadziło zastosowanie metod nowych, jak studja nad 1) destylacją rozkładową węgla w temperaturach niskich, 2) ekstrakcją zapomocą różnych rozpuszczalników w ich temperaturze wrzenia, lub pod ciśnieniem, 3) utlenianiem węgla ozonem lub tlenem powietrza pod ciśnieniem, 4) wreszcie uwodornianiem zapomocą mrówczanów, mieszaniny tlenku węgla i pary wodnej a przedewszystkiem wodoru pod ciśnieniem.

Badania powyższe miały na widoku nie tylko cele poznawcze. Chodziło również o opracowanie racjonalnych metod wyzyskania węgla, jako surowca

chemicznego, przedewszystkiem zaś o otrzymywanie paliwa ciekłego, którego zapotrzebowanie wzrasta z każdym rokiem w związku z rozwojem automobilizmu i lotnictwa. Badania te rzuciły nowe światło i na proces spalania węgla na ruszcie, i wskazały na przyszłość drogę do bardziej racjonalnego prowadzenia tego procesu [1]).

Trzy główne metody postępowania technicznego wysunęły się w chwili bieżącej na plan pierwszy: 1) destylacja rozkładowa węgla w temperaturach niskich, 2) całkowite przetwarzanie substancji węglowej w produkty ciekłe drogą utleniania lub redukcji pod wysokiem ciśnieniem, 3) wytwarzanie substancyj ciekłych drogą syntezy z mieszaniny tlenku węgla i wodoru, otrzymywanej przez zupełne zgazowanie węgla [2]).

Destylacja rozkładowa węgla w temperaturach niskich daje nam t. zw. półkoks, smołę pierwotną i gaz. Źródłem paliwa ciekłego jest smoła pierwotna, złożona z węglowodorów alifatycznych, naftenów i fenoli. Od wydajności tej smoły i od jej składu zależy jej zastosowanie i celowość przerabiania węgla tą drogą. Ważna jest zawartość fenoli w smole, ponieważ do dziś przynajmniej stanowią one składniki niepożądane. Ilości i skład smoły otrzymywanej przez destylację rozkładową rzuca światło również na zachowanie się węgla przy spalaniu, oraz przy działaniu nań wodorem pod ciśnieniem według Bergiusa.

Wobec tego określenie wydajności smoły pierwotnej, oraz jej charakteru chemicznego powinno być włączone do oznaczeń, wykonywanych zwykle przy analizie węgla na równi z określeniem wartości opałowej, zawartości popiołu i wilgoci, oraz ilości części lotnych według Mucka. Podobnie jak przy oznaczeniach innych dążymy do opracowania metod ogólnie obowiązujących i dających wartości porównywalne, tak samo należałoby opracować metodę wzorcową określania wydajności smoły pierwotnej.

Pierwszym tematem studjów naszych nad węglami polskiemi było określenie wydajności oraz jakości smoły pierwotnej z różnych węgli. Dla umożliwienia wniosków porównawczych przeprowadzano przeważnie całkowitą analizę węgli badanych.

Zwróciliśmy się do kopalń z prośbą o nadesłanie nam przeciętnych próbek węgla i próby te badaliśmy. Badania nasze dotyczyły zatem znajdujących się w handlu typów węgla z danej kopalni. Uzupełnienie wyników badaniami natury geologicznej nie leżało narazie w naszym programie, aczkolwiek rozumiemy, że takie dopiero badania będą mogły rzucić światło wszechstronne na węgle polskie. Sądzimy, że badaniami takiemi zajmie się Instytut Geologiczny.

---

[1]) Fischer. Gesam. Abhandlungen zur Kenntniss der Kohle t. IV. 448.

[2]) Por. I. Zawadzki. Przegląd Techniczny **64.** 179 (1926).

W Polsce mamy węgle: długopłomienne niekoksujące (I. grupa klasyfikacji Grunera-Bonego)[1]), oraz węgle koksujące gazownicze i pośrednie między gazowniczemi i koksowniczemi (II. grupa i formy przejściowe między II. i III. grupą tej klasyfikacji). Pierwsze występują w Zagłębiu Krakowskiem, Dąbrowskiem i Górnośląskiem, drugie na Górnym Śląsku. Mamy również węgle brunatne, przeważnie (w okolicach Zawiercia) z epoki mezozoicznej formacji triasowej. W pracy niniejszej zestawiliśmy wyniki badań 15 węgli górnośląskich, 4 dąbrowieckich i 3 brunatnych.

Oznaczenia wydajności smoły pierwotnej prowadziliśmy w retorcie glinowej Fischera, prócz tego przeprowadziliśmy szereg pomiarów zapomocą pieca obrotowego na 15 *kg* węgla.

Na podstawie licznych pomiarów, prowadzonych w instytucie badania węgla w Mülheim i w innych laboratorjach sądzić można, że wyniki oznaczeń wydajności smoły pierwotnej, gazu, oraz zawartości fenoli w smole, otrzymanej w aparaciku Fischera, dają obraz bardzo bliski do tego, jaki otrzymujemy, stosując piec obrotowy laboratoryjny, lub nawet wielki piec obrotowy w technice. Badania zapomocą tego aparaciku mają niewątpliwie nie mniejszą wartość dla sądzenia o zachowaniu się węgla przy destylacji w temperaturach niskich, niż oznaczenia wydajności części lotnych i typu koksu w tygielku platynowym według Mucka dla wnioskowania o przydatności danego węgla dla gazowni i koksowni.

W doświadczeniach naszych stosowaliśmy retortę glinową Fischera i Schradera[2]), pozwalającą odgazowywać jednorazowo 50 *gr* węgla. Oznaczaliśmy ilość półkoksu, smoły, wody, zawartość fenoli w smole, oraz niekiedy ilość i skład otrzymanego gazu, stosując metodę wypracowaną przez Noacka[3]). Metoda ta daje niewątpliwie dokładniejsze wyniki przy oznaczaniu zawartości fenoli w smole, niż dawniejsze metody Fischera, oraz Beuera i Broche'go[4]). Po szczegóły odsyłamy do oryginału[3]). Pewną wadą metody Noacka jest oznaczenie mało ścisłą metodą objętościową części fenoli, przechodzącej do odbieralnika przy odpędzaniu wody w strumieniu azotu.

Dla porównania podajemy (tabl. I) wyniki badania produktów destylacji węgla z kopalni Fanny zapomocą metody ksylenowej Fischera[2]) i Noacka[3]). W rubryce trzeciej i czwartej podano zawartość fenoli w smole, otrzymanej przez destylację w piecu obrotowym, oznaczoną metodą Noacka, oraz objętościową (przez wstrząsanie smoły z 10% roztworem *NaOH* i odczytanie zmiany objętości).

---

[1]) Bone. Coal and its scientific uses (1918) 64.

[2]) Zeit. f. angew. Chem. **33** 172 (1920), Brennstoffchemie **1** 87 (1920), **2** 182 (1921), Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle t. V, 55 i 65.

[3]) Brennstoffchemie **5** 17 (1924).

[4]) Brennstoffchemie **4** 122 (1923).

TABLICA I.

	Produkty destylacji w retorcie glinowej		Produkty destylacji w piecu obrotowym	
	Badane metodą Noacka,	metodą Fischera,	fenole metodą Noacka	objętościowo
Wody	9.3%	9.2%	8.6%	
Smoły	12.4%	12.4%	11.7%	
Fenoli w smole	27.5%	30.4%	26.1%	34.0%

Widzimy więc, że zapomocą metody Noacka, otrzymujemy najniższe liczby na zawartość fenoli w smole.

Do metody Noacka wprowadziliśmy pewne drobne zmiany w części aparatury, przeznaczonej do chwytania gazu destylacyjnego. Zmiany te omówimy w części III pracy niniejszej, wykonanej przez jednego z nas wspólnie z p. Krzyżkiewiczem, a poświęconej badaniu gazów, powstających przy destyacji węgla w temperaturach niskich.

W tablicy II zestawiliśmy wyniki badania węgli górnośląskich i brunatnych z okolic Zawiercia, dla porównania podaliśmy również wyniki analizy 4 węgli dąbrowieckich, aczkolwiek badanie tych węgli nie jest jeszcze ukończone (nie podano analizy elementarnej). Wilgoć oznaczano metodą ksylenową według Schläpfera [1]), metoda suszenia w suszarce daje, jak to będziemy mieli sposobność uzasadnić w dalszych jeszcze nieukończonych rozdziałach pracy niniejszej, zupełnie fałszywe wyniki. Należy zauważyć, że węgiel brunatny z kopalni Wysoka leżał przez czas dłuższy na powietrzu i że proces utlenienia postąpił dość daleko. Tem się tłumaczy duża zawartość tlenu w węglu, a być może także mała wydajność smoły pierwotnej.

Popiół i wilgoć są to przypadkowe składniki węgla. Wobec tego przelicza się zwykle dla celów porównawczych wyniki analizy na t. zw. czystą substancję węglową (bez wilgoci i popiołu). Zestawienie tak przeliczonych wyników badań naszych podajemy w tablicy III. Ilość części lotnych (według Mucka) obliczyć możemy, odejmując od 100 podaną procentową wydajność koksu. W rubryce „woda rozkładowa“ mamy tę ilość wody, która powstała przy destylacji w retorcie glinowej z czystej substancji węglowej, natomiast woda w odpowiedniej rubryce tablicy II oznacza całkowitą ilość wody, jaką otrzymujemy przy dystylacji w retorcie, zarówno z wilgoci, jak z rozkładu chemicznego węgla. Węgle uszeregowano według zmniejszającej się zawartości tlenu, wychodząc z założenia, że im węgiel starszy, tem mniej zawiera tlenu.

Jak widać z tablicy III wszystkie zbadane przez nas węgle kamienne dają wysoką wydajność smoły pierwotnej, wynoszącą 9.2 — 14.1% w obliczeniu na czystą substancję węglową. Zawartość fenoli w smole waha się

[1]) Zeit. f. angew. Chem. **27** I 52 (1914).

TABLICA II.

Nazwa	Analiza węgla							Wartość opałowa	Próba Muck'a		Destylacja w retorcie			
	C	H	O	N	S	Popiół	Wilgoć		Koks	Cz. lotne	Woda	Smoła	Półkoks	Gaz i straty
I. Węgle Górnośląskie														
1. Huta Laury, szyb „Knoff"; kostka II	72.45	4.58	10.83	1.70	0.90	4.38	5.16	6750	60.2	39.8	12.2	9.8	73.1	4.9
2. Szyb „Ficinus"; kostka II	71.05	4.56	10.71	1.48	0.66	3.12	8.42	6649	58.7	41.3	14.9	8.5	71.1	5.5
3. Kopalnia „Jerzy"; orzech Ia	74.76	4.70	10.61	0.95	1.03	3.82	4.13	6930	60.4	39.6	9.76	9.54	75.2	5.5
4. „ „Maks"	69.65	4.48	10.24	1.27	0.66	6.10	7.60	6511	60.4	39.6	12.8	8.9	73.4	4.9
5. „ „Donnersmarck"; kostka II	72.57	5.12	10.12	1.80	0.66	5.34	4.39	6856	59.0	41.0	11.2	10.6	72.2	6.0
6. H. Laura, szyb „Hugo"; orzech II	76.12	4.54	9.81	1.16	0.53	2.94	4.90	7061	62.7	37.3	10.4	9.0	75.4	5.2
7. Kopalnia „Król", Pole wschodnie	76.35	4.47	9.69	1.20	0.59	3.35	4.35	7212	66.4	33.6	9.6	9.8	76.1	4.5
8. „ „Fanny"; kostka II	75.98	4.90	9.52	1.46	0.84	2.99	4.31	7212	59.1	40.9	9.3	12.4	73.3	5.0
9. „ „Król", Pole zachodnie	78.98	4.67	8.71	1.55	0.56	1.10	4.43	7481	62.6	37.4	9.0	9.6	76.1	5.3
10. „ „Bielszowice"	78.86	4.78	8.26	1.48	0.30	2.75	3.24	7503	63.4	36.6	7.3	12.1	75.7	4.9
11. „ „Dębieńsko" w Czerwionce	78.86	5.28	7.65	1.61	0.81	4.12	1.67	7643	61.2	38.8	6.4	13.3	75.4	4.9
12. „ „Anna" w Pszowie; kostka I	78.81	4.90	7.52	1.22	0.61	5.46	1.48	7412	65.3	34.7	5.8	12.0	77.4	4.8
13. „ „Niemcy"; kostka II	80.64	5.10	7.40	1.26	0.68	2.33	2.59	7669	65.3	34.7	6.4	11.7	77.2	4.8
14. „ „Knurów"	82.34	4.90	6.04	1.52	0.68	2.44	2.08	7846	65.2	34.8	5.0	8.8	82.1	4.1
15. Szyb „Richter"	—	—	—	1.95	0.73	2.29	5.68	7000	58.7	41.3	11.5	9.4	73.8	5.3
II. Węgle Dąbrowieckie														
1. Kopalnia „Juljusz"	—	—	—	—	—	4.68	13.6	—	55.8	44.2	17.8	7.6	70.1	5.2
2. „ „Kazimierz"	—	—	—	—	—	2.40	8.6	—	65.5	44.5	17.2	9.4	68.8	4.6
3. „ „Saturn"	—	—	—	—	0.35	1.40	8.95	6728	57.0	43.0	12.5	9.0	72.9	5.6
4. „ „Grodziec"	—	—	—	—	—	7.65	9.40	6061	58.2	41.8	14.8	7.6	71.4	6.2
III. Węgle Brunatne														
1. Kopalnia „Wysoka"	49.06	4.40	20.73	0.82	0.65	10.9	13.5	4560	51.3	48.7	21.8	4.9	64.0	9.3
2. „ Poręba „Hugo" w Zawierciu	58.06	4.25	10.40	1.15	0.44	12.23	13.47	5204	53.9	46.1	20.1	7.0	66.0	6.9
3. „ „Kamilla"	52.44	5.34	9.23	0.77	2.39	14.2	15.63	5378	50.0	50.0	22.2	7.6	63.4	6.8

TABLICA III.

Nazwa	Charakterystyka węgla					Destylacja w retorcie				Charakter smoły	
	C	H	O	Koks	Charakter koksu	Woda rozkładowa	Smoła	Półkoks	Charakter półkoksu	Zaw. węglow.	Zaw. fenoli
I. Węgle Górnośląskie											
1. Szyb „Ficinus"; kostka II	80.3	5.2	12.1	62.9	Niespieczony	7.3	9.5	76.9	Niespieczony	66.9	29.4
2. Huta Laury, szyb „Knoff"; kostka II	80.1	5.1	12.0	61.8	Słabo spieczony	7.8	10.8	76.0	Niespieczony	69.6	25.0
3. Kopalnia „Maks"	80.7	5.2	11.9	62.9	Niespieczony	6.0	10.3	78.0	Niespieczony	68.3	28.3
4. „ „Jerzy"; orzech Ia	81.2	5.1	11.5	61.5	B. słabo spieczony	6.1	10.4	77.6	Niespieczony	59.9	38.2
5. „ „Donnersmarck"; kostka II	80.5	5.7	11.2	59.4	B. słabo spieczony	7.6	11.7	74.1	Niespieczony	63.1	34.3
6. Hr. Laura, szyb „Hugo"; orzech II	82.6	4.9	10.6	64.9	Niespieczony	5.9	9.8	78.5	Niespieczony	67.2	29.0
7. Kopalnia „Król", Pole wschodnie	82.7	4.8	10.6	68.3	Spieczony	5.7	10.6	78.9	Lekko spieczony	70.4	26.9
8. „ „Fanny"; kostka II	82.0	5.3	10.3	60.6	Spieczony	5.4	13.4	75.9	Spieczony	68.9	27.5
9. „ „Król", Pole zachodnie	83.5	4 9	9.2	65.1	Słabo spieczony	4.8	10.1	79.4	Niespieczony	69.5	30.5
10. „ „Bielszowice"	83.9	5.1	8.8	64.5	Spieczony	4.3	12.9	77.5	Lekko spieczony	71.0	26.2
11. „ „Dębieńsko" w Czerwionce	83.9	5.6	8.1	60.7	Słabo spieczony	5.0	14.1	75.6	Dość silnie spieczony	75.1	23.5
12. „ „Anna" w Pszowie; kostka I	84.5	5.3	8.1	64.3	Spieczony	4.6	12.8	77.4	Silnie spieczony	76.8	20.7
13. Kopalnia „Niemcy"; kostka II	84.7	5.4	7.8	66.2	Spieczony	4.0	12.3	78.8	Lekko spieczony	73.1	24.4
14. „ „Knurów"	86.3	5.1	6.3	65.7	B. silnie spieczony	3.0	9.2	83.5	Silnie spieczony	77.5	19.8
15. Szyb „Richter"	—	—	—	61.2	Lekko spieczony	6.3	10.2	77.9	Niespieczony	70.2	25.0
II. Węgle Dąbrowieckie											
1. Kopalnia „Juljusz"	—	—	—	62.6	Niespieczony	5.1	9.3	80.0	Niespieczony	69.1	28.4
2. „ „Kazimierz"	—	—	—	59.6	Niespieczony	9.6	10.6	74.5	Niespieczony	66.9	29.5
3. „ „Saturn"	—	—	—	62.0	Niespieczony	3.9	10.0	79.8	Niespieczony	69.7	27.6
4. „ „Grodziec"	—	—	—	61.0	Niespieczony	6.5	9.2	77.0	Niespieczony	—	—
III. Węgle Brunatne											
1. Kopalnia „Wysoka"	64.8	5.8	27.3	53.4	Niespieczony	10.9	6.5	70.1	Niespieczony	73.8	20.0
2. Poręba, kop. „Hugo" w Zawierciu	78.1	5.7	14.0	56.1	Niespieczony	8.9	9.4	72.4	Niespieczony	71.5	26.2
3. Kopalnia „Kamilla"	74.6	7.6	13.1	51.0	Niespieczony	9.4	10.8	70.0	Niespieczony	69.8	26.5

od 19.8—38.2%, jest więc mniejsza, niż to podawał Fischer[1]), nie zupełnie sprawdza się również pogląd, że im większa wydajność smoły pierwotnej, tem więcej w niej fenoli[2]).

Węgle najmłodsze długopłomienne niekoksujące o największej zawartości tlenu wykazują nieco mniejszą wydajność smoły, niż węgle słabo koksujące, należące do II grupy klasyfikacji Grunera. Najmniejszą wydajność smoły i najmniejszą zawartość fenoli w smole wykazuje węgiel z Knurowa, najuboższy w tlen i stanowiący przejście do typowych węgli koksowniczych.

Ścisłego związku między ilością części lotnych (oznaczoną według Mucka), a wydajnością smoły pierwotnej nie znaleźliśmy. Węgle słabo koksujące, dające więcej koksu, a mniej części lotnych wykazują największą wydajność smoły. Węgle brunatne przez nas badane, dają mniejszą wydajność smoły, niż kamienne. Smoła z węgli brunatnych zawiera dużo parafiny i wskutek tego krzepnie przy oziębianiu.

O składzie gazu, otrzymywanego przy destylacji węgla w retorcie glinowej mówić będziemy w III części pracy niniejszej. Tutaj podajemy wyniki 2 analiz.

TABLICA IV.

Rodzaj węgla	CO_2+H_2S	CnH_2n	Benzyny	H_2	CO	C_2H_6	CH_4	N_2
Węgiel kamienny z kop. „Fanny“	13.7	5.7	2.3	8.3	8.3	10.9	37.3	13.5
„ „ „ „ „Maks“	20.9	4.8	—	8.5	11.6	13.8	34.4	6.0

Wyniki badań dotychczasowych winny zachęcić do dalszych studjów nad destylacją węgli polskich w temperaturach niskich, a także nad ich uwodornianiem pod ciśnieniem. Wiadomo, że węgle, dające dużą wydajność smoły pierwotnej, najlepiej się nadają do przerobu metodą Bergiusa[3]).

Ilość smoły, otrzymywana przy destylacji 50 *gr* węgla w aparacie glinowym jest zbyt mała, by można było przeprowadzić bliższe nad tą smołą badania. Wobec tego zbudowaliśmy laboratoryjny piec obrotowy na 15 *kg* węgla.

Wzorowaliśmy się na analogicznym piecu, zastosowanym po raz pierwszy przez Fischera i Gluuda[4]); różnice między aparaturą Fischera i naszą były

---

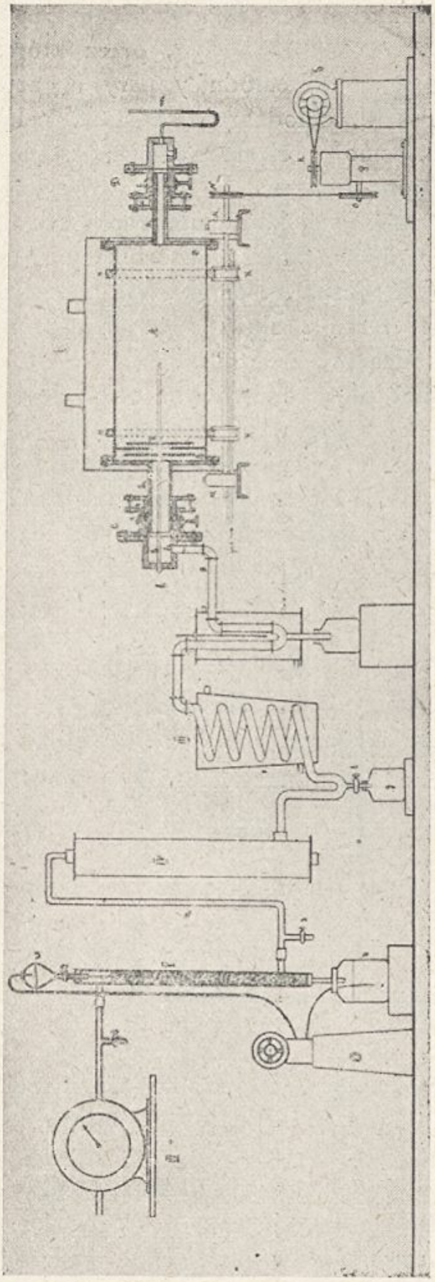
[1]) Gesammelte Abhandlungen z. Kenntn. d. Kohle **3** (1919) 1, **3** (1919) 270, **3** (1919) 298, **4** (1920) 1.

[2]) P. np. Schrader. Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle. **5** (1929) 453,

[3]) Przegląd Techniczny **64** 179 (1926).

[4]) Gesamm. Abhand. z. Kenntnis d. Kohle **1** 114 i **3** 253.

w znacznym stopniu spowodowane koniecznością przystosowania się do środków, jakiemi mogliśmy rozporządzać. Na rysunku widzimy piec, zbudowany wspólnie z p. Berlinenblauem, wraz z przyrządami do kondensacji smoły, mierzenia ilości gazu i armaturą pomocniczą.



Piec składa się z bębna z grubej blachy żelaznej *A*, o długości 100 *cm* i średnicy 35 *cm*, zaopatrzonego w dwie grube obręcze, spoczywające na 4 wałkach *K*.

Jedną parę tych wałków obraca motorek elektryczny za pośrednictwem przekładni ślimakowej i pasa skórzanego. Bęben robi około 4 obrotów na minutę. Ogrzewa go się zapomocą płomieni gazowych. Jako palniki służą dwie rury żelazne o średnicy 2″ i długości 110 *cm* z 45 otworami o średnicy 5 *mm*. Podczas destylacji piec przykrywa się nieruchomym płaszczem blaszanym, zaopatrzonym w 2 rury dla odlotu gazów spalinowych. Produkty destylacji uchodzą przez *C* do chłodnicy. Przez rurę odprowadzającą przechodzi rura pyrometryczna. Z drugiej strony w *D* mamy połączenie z ciągomierzem oraz kran, służący do wprowadzania gazów lub pary wodnej. W bębnie pieca od strony rury odprowadzającej produkty destylacji znajdują się trzy przegrody blaszane, służące do zatrzymywania porwanego pyłu węglowego.

Gazy z pieca idą najpierw do chłodnicy zbudowanej z rury w kształcie litery U. W miejscu przegięcia umieszczona jest rurka odpływowa dla kondensatu. Rura ta znajduje się w skrzynce blaszanej, a owiniętej asbestem. W chłodnicy tej staramy się utrzymać temperaturę około 150°. Dzięki temu skraplają się tu tylko wyżej wrzące części

smoły; reszta smoły i woda idą dalej do chłodnicy następnej. W ten sposób ułatwiamy sobie oddzielenie smoły od wody. Do utrzymania 150° służy para wodna przegrzana, przechodząca przez skrzynkę, prócz tego w masie azbestowej płaszcza znajduje się uzwojenie z drutu nikielinowego, przez które przepuszcza się prąd elektryczny. Po wyjściu z tej chłodnicy pary i gazy przechodzą do zwykłej wężownicy miedzianej III, chłodzonej wodą. W celu usunięcia mgły wytworzonej przez kropelki smoły przepuszczamy gazy po wyjściu z wężownicy przez wieżę wypełnioną koksem. Z wieży tej gazy rurą *n* wchodzą do kolumny szklanej V, wypełnionej kawałkami rurek szklanych, przez którą spływa ze zbiornika *w* strumień $NaOH$ absorbujący H_2S i CO_2, z których pierwszy mógłby uszkodzić licznik. Pompka VII przesyła ług z powrotem do zbiornika nad kolumną. Kran *s* służy do brania prób gazów. Po wyjściu z kolumny gazy przechodzą przez licznik.

Poniżej przytaczamy wyniki destylacji w piecu obrotowym 14 *kg* węgla z kopalni Fanny (kostka II). Pierwsze krople smoły w kondensacie ukazały się w godzinę po rozpoczęciu doświadczenia, gdy pyrometr wskazywał temp. 435°. W aparacie glinowym pojawienie się smoły przy destylacji węgla Fanny stwierdzono w temp. 440°. Ilość znalezionych produktów z tego węgla podaje tablica V.

TABLICA V.

Produkty destylacji	Z retorty	Z pieca obrotowego
Wody	9.3	8.6
Smoły	12.4	11.7
Półkoksu	73.3	73.9
Gazu i strat	5.0	5.8

Jak widać wyniki są dość zgodne, tembardziej, że przy destylacji w piecu obrotowym pewna ilość smoły i wody nie daje się całkowicie usunąć z przewodów i stanowi stratę w bilansie.

Smołę, otrzymaną przy destylacji w piecu obrotowym poddano destylacji cząstkowej w kolbie miedzianej, zbierając frakcje co 50°. Oznaczono ciężar właściwy poszczególnych frakcyj, zawartość w nich fenoli i liczby jodowe. Wyniki zestawiono w tablicy VI.

TABLICA VI.

	%	Ciężar właść.	Lepkość w 50°	% fenoli wagowo	% fenoli objętościowo	Liczba jodowa
Smoła ogólna	—	0.993	3.26°	26.1	34.0	175
Frakcje:						
I. 60°—100°	1.4	0.780	—	—	6.9	141
II. 100°—150°	3.2	0.827	—	—	15.5	172
III. 150°—200°	7.6	0.885	—	—	32.0	192
IV. 200°—250°	18.0	0.948	—	—	36.5	229
V. 250°—300°	18.0	0.976	—	—	35.7	185
VI. 300°—350°	25.4	0.999	—	—	31.8	155
VII. 350°—375°	15.0	—	—	—	35.3	126
VIII. Pozostałość	11.4	—	—	—	—	—

Frakcyj odpowiadających benzynom do 150° mamy razem 4,6%. Barwa dystylatu ciemnieje w miarę podwyższania temperatury wrzenia. Ostatnie dwie płynne frakcje, t. j. VI i VII są gęste i mają konsystencję waseliny. Pozostałość stanowi twardy pak. We wszystkich frakcjach stwierdzono obecność dużych ilości związków nienasyconych, na co wskazuje wysoka liczba jodowa. Zestawienie właściwości smoły z węgli kamiennych i smoły z węgli brunatnych podamy w pracy następnej.

Z ZAKŁADU TECHNOLOGJI CHEMICZNEJ NIEORGANICZNEJ POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ.

OSMAN ACHMATOWICZ.

O POLSKIM OLEJKU TERPENTYNOWYM [1]).

Najcenniejszemi składnikami olejków terpentynowych są pineny (pinen i nopinen), służą one bowiem do syntetyzowania bardzo cennej kamfory, terpineolu i terpiny. Pozostałe składniki, przeważnie jednopierścieniowe węglowodory terpenowe (dwupenten, limonen i sylwestren) nie przedstawiają takiej wartości i, jak wiadomo, mają raczej zastosowanie w lakiernictwie, farbiarstwie oraz jako rozpuszczalniki. O wartości więc olejku terpentynowego stanowi przedewszystkiem ilość zawartych w nim pinenów. Otrzymanie zaś olejków

1) Nadeszło do redakcji 2/5 1926.

terpentynowych o wielkiej zowartości pinenów zależy głównie od warunków, w jakich zostały one wyosobnione z drzewa. Na tej też podstawie olejki terpentynowe dzielimy na trzy rodzaje[1]):

1. „Właściwy olejek terpentynowy“ (eigentliche Terpentinöl, l'essence de terebenthine) otrzymuje się przez destylację z parą wodną żywicy (Terpentin, Harz, la gemme), wydzielanej przez różne gatunki sosny samorzutnie bądź wskutek celowo dokonanych nacięć.

2. „Olejek terpentynowy z pieńków“ (eigentliches Kienöl, l'essence de terebenthine de four) stanowi oleistą część produktów suchej destylacji pni i korzeni sosnowych. W Ameryce odróżniają jeszcze tak zwane „Holzterpentinöl“ i „Kielöl“ — olejki terpentynowe, otrzymane przez destylację z parą wodną korzeni i odpadków bogatych w smołę bądź uzyskane drogą ekstrahowania tych części drzewa za pomocą rozpuszczalników organicznych.

3. Olejek terpentynowy z igieł, szyszek i młodych gałęzi (Nadelöl, Zapfenöl) jest trzecią i ostatnią odmianą olejków terpentynowych. Otrzymuje się go z młodych gałęzi, szyszek i igieł, poddając je destylacji z parą wodną, najczęściej przegrzaną.

Liczne badania wykazały, że najbogatszym w pineny jest „właściwy olejek terpentynowy“, a więc olejek otrzymany z żywicy przez destylację z parą wodną. Wszystkie w ten sposób otrzymane olejki terpentynowe mają wiele cech wspólnych, co pozwala na odróżnienie wysokowartościowego właściwego olejku terpentynowego od pozostałych, znacznie mniej cennych olejków. Te wspólne cechy ujęte zostały w definicję, podaną przez Vezès'a[2]) i zaaprobowaną w r. 1909 przez Międzynarodowy Kongres w Bordeaux. Brzmi ona jak następuje:

„Olejek terpentynowy jest produktem otrzymanym wyłącznie przez destylację z wodą lub parą wodną (ale nie przegrzaną) żywicy, pochodzącej z różnych gatunków sosny. Jest to ciecz ruchliwa, lotna, o charakterystycznym zapachu, bezbarwna, albo niekiedy zabarwiona na słabo żółto lub jasno zielono. Olejek terpentynowy pod ciśnieniem 760 *mm* zaczyna wrzeć w 152—156^0 i poniżej 164^0 winno się przedestylować conajmniej 80%. Olejek terpentynowy powinien mieć odczyn obojętny lub słabo kwaśny (0,5 *gr KOH* powinno zobojętnić conajmniej 1 *kg* olejku terpentynowego)“.

Znacznie mniej pinenów zawierają olejki terpentynowe z pieńków, a więc olejki otrzymane zapomocą suchej destylacji pni i korzeni sosnowych. Obok, zwykle niewielkiej ilości, pinenów, zawierają one dużo wyżej wrzących i małowartościowych węglowodorów, głównie dwupentenu. Tłómaczy się to tem, że pineny łatwo ulegają izomeryzacji na dwupenten, zwłaszcza pod wpływem wysokiej temperatury i kwaśnego środowiska. Działanie obu tych czynników

---

[1]) Gildemeister i Hoffman, Die Atherischen Öle t. 2, str. 12. Semmler, Die Atherischen Öle t. 2, str. 156.

[2]) Ann. d. Ch. (1924) t. 1, str. 184.

jest spotęgowane podczas otrzymywania olejku z pieńków (suchą destylacją) i dlatego nieznaczna tylko ilość (ca. 30%) tego olejku wre poniżej 164°, to jest zawiera mało pinenów, główna część wre powyżej 170°, a więc zawiera przeważnie terpeny jednopierścieniowe. Wreszcie dodać musimy, że olejki terpentynowe z pieńków zawierają zwykle niepożądane zanieczyszczenia[1]) (fenole, kwas octowy, aceton, alkohol metylowy etc.), powstające podczas suchej destylacji drewna.

Widzimy więc, że olejek terpentynowy z pieńków zupełnie nie może być podciągnięty pod definicję Vezès'a i przeto nie posiada wartości właściwego olejku terpentynowego.

Tem się poniekąd tłómaczy, że w krajach o wysokiej kulturze olejki terpentynowe otrzymują nieomal wyłącznie z żywicy. W Ameryce częściowo, a we Francji całkowicie i oddawna porzucono suchą destylację drzewa i wprowadzono żywicowanie.

Jeżeli chodzi o wprowadzenie żywicowania w Polsce, posiadającej olbrzymie obszary leśne, składające się przeważnie z Pinus Sylvestris, to nasuwają się dwa pytania:

1. Jaka jest wydajność żywicy z naszej sosny?

2. Jaka jest zawartość pinenów w naszym właściwym olejku terpentynowym?

Co się tyczy wydajności żywicy, to musimy wskazać, że próby racjonalnego żywicowania prowadzone u nas przed wojną dały wyniki zupełnie zadawalające. W okresie powojennym żywicowano w Poznańskiem, Kongresówce oraz na Kresach Wschodnich, niestety jednak danych co do wyników w tej gałęzi naszego przemysłu w literaturze nie znajdujemy i dlatego doniosłej tej sprawy nie można uważać za rozstrzygniętą.

Również sprawa ilości pinenów, zawartych w naszym właściwym olejku terpentynowym, nie została dotąd wyjaśniona, wobec czego na skutek polecenia profesora K. Sławińskiego zebrałem w lasach ziemi Wileńskiej żywicę z Pinus Sylvestris i, mając oprócz tego 3 próby żywicy, pochodzącej z innych części Polski, zająłem się oznaczeniem składu chemicznego polskiego właściwego olejku terpentynowego.

Część doświadczalna.

Żywice wzięte do badania pochodziły:

1. od Dra Berlinerblaua, zebrana w r. 1908.
2. od Inż. Wołkowa, zebrana w r. 1908 w lasach Ks. Łowickiego.
3. od Inż. Miłobędzkiego[2]), zebrana w r. 1921 w lasach ziemi Grodzieńskiej.

---

[1]) O. Aschan Centrbl. 1907, 2, str. 1743.

[2]) Panom Berlinerblauowi, Wołkowowi i Miłobędzkiemu, którzy użyczyli nam żywic i tem samem umożliwili szerszy zakres badań olejków terpentynowych składamy na tem miejscu podziękowanie.

4. z ziemi Wileńskiej, zebrana przezemnie w r. 1922.

Wszystkie te żywice posiadały jednakowe cechy zewnętrzne; były to gęste masy krystaliczne o zielonkawem zabarwieniu i przyjemnej orzeźwiającej woni.

1. Wyosobnianie olejków terpentynowych. Wyosobnianie olejków terpentynowych z żywicy staraliśmy się wykonać w warunkach, najbardziej zabezpieczających pineny od izomeryzacji, której, jak wiadomo, węglowodory te łatwo ulegają. W tym celu wszystkie cztery próby żywicy destylowaliśmy pod zmniejszonem ciśnieniem (15 *mm*), unikając w ten sposób wysokiej temperatury, tego pospolitego, a zarazem energicznego czynnika, wywołującego izomeryzację pinenów. Uzyskane tą drogą destylaty, składające się z olejku terpentynowego i wody, posiadały odczyn słabo kwaśny oraz zielonkawe zabarwienie. Po oddzieleniu wody i wysuszeniu na potażu olejki terpentynowe posiadały następujące właściwości fizyczne:

1. olejek terpentynowy z żywicy Dra Berlinerblaua:

$$[\alpha]_D = + 27{,}84^0;\ D\frac{16{,}3}{16{,}3} = 0{,}8601$$

2. olejek terpentynowy z żywicy Inż. Wołkowa:

$$[\alpha]_D = + 24{,}02^0;\ D\frac{16{,}0}{16{,}0} = 0{,}8636$$

3. olejek terpentynowy z żywicy Inż. Miłobędzkiego:

$$[\alpha]_D = + 13{,}99^0;\ D\frac{14{,}8}{14{,}8} = 0{,}8648$$

4. olejek terpentynowy z żywicy mojej:

$$[\alpha]_D = + 21{,}55^0;\ D\frac{16{,}7}{16{,}7} = 0{,}8604$$

2. Frakcjonowanie olejków terpentynowych. W celu oznaczenia ilości pinenów, zawartych w badanych olejkach terpentynowych, frakcjonowaliśmy je nad sodem metalicznym, posługując się przytem deflegmatorem de Koninck'a. Frakcjonowanie uważaliśmy za skończone, gdy pojemność poszczególnych frakcyj oraz ich stałe fizyczne przy następnem frakcjonowaniu nie ulegały zmianie. Jako główny sprawdzian uważaliśmy skręcalność.

Po pierwszej destylacji przekonaliśmy się, że otrzymane przez nas olejki terpentynowe w zupełności czynią zadość definicji Vezès'a, wymagającej ażeby 80% olejku przedestylowało się poniżej 164°. Wyniki pierwszej destylacji przedstawiają się w sposób następujący:

Pochodzenie olejku	Początek wrzenia	Ilość olejku wrzącego poniżej 164		Ilość olejku wrzącego powyżej 164	
		gr.	%%	gr.	%%
1. z żywicy Dra Berlinerblaua	152°	572	83,6	112	16,4
2. „ „ Inż. Wołkowa		174	79,1	46	20,9
3. „ „ Inż. Miłobędzkiego	153°	715	80,1	178	19,9
4. „ „ mojej	154°	585	96,7	20	3,3

Wyniki podane w tej tablicy dowodzą w sposób niezaprzeczalny, że badane olejki terpentynowe najzupełniej odpowiadają wymaganiom definicji Vezès'a. Omówić tu jednak musimy dane, dotyczące olejku terpentynowego z żywicy Wileńskiej. Dziwnem bowiem i niezrozumiałem może się wydać dlaczego olejek ten jest najbogatszy we frakcje niższe, wrzące poniżej 164°. Fakt ten tłómaczy się tem, że pierwsze dwa olejki pochodzą z żywicy zebranej względnie bardzo dawno, bo w r. 1908, a żywica Inż. Miłobędzkiego zbierana była w sposób techniczny i przechowywana w otwartych beczkach. W ten sposób wszystkie te trzy próby żywicy znajdowały się w warunkach, sprzyjających ulatnianiu się pinenów, które oprócz tego na powietrzu łatwo się polimeryzują. Moją natomiast żywicę zebrałem najpóźniej — w lecie r. 1922 i przechowywałem w szczelnie zamkniętem naczyniu.

Po ustaleniu liczb Vezès'a wszystkie cztery próby badanych olejków frakcjonowaliśmy w dalszym ciągu. Po pięciu destylacjach okazało się, że ilość frakcyj pinenowych oraz ich skręcalność nie ulegały zmianie, wobec czego uznaliśmy rozdzielenie za ukończone i destylację przerwaliśmy, otrzymując ostatecznie następujące wyniki:

Pochodzenie olejku	Ilość olejku wrzącego		Frakcja 154—157 po 5-ej destylacji		
	poniżej 158 w %%	poniżej 166 w %%	$[\alpha]_D$	ciężar właściwy	
				temp.	
1. z żywicy Dra Berlinerblaua	54,89	81,33	+ 35,87	t = 14,2°	0,8638
2. „ „ Inż. Wołkowa	58,39	80,47	+ 30,03	t = 15,0°	0,8623
3. „ „ Inż. Miłobędzkiego	56,40	86,95	+ 22,19	t = 16,0°	0,8643
4. „ „ mojej	73,61	97,18	+ 13,83	t = 16,7°	0,8604

Liczby zestawione w powyższej tablicy raz jeszcze wskazują, że nasze olejki terpentynowe składają się przeważnie z pinenów. Fakt ten niezbicie

dowodzi, że polski olejek terpentynowy z żywicy na zasadzie składu chemicznego w zupełności odpowiada definicji Vezès'a, opartej na ilościowej zawartości pinenów (80%), w niczem nie ustępuje olejkom terpentynowym z żywicy francuskiej i amerykańskiej i na równi z nimi nadaje się do wszelkich syntez, polegających na zawartości pinenów.

ZAKŁAD CHEMJI ORGANICZNEJ UNIWERSYTETU STEFANA BATOREGO W WILNIE.

Inż. JÓZEF MILEWSKI.

AKTYWACJA WĘGLA PRZY POMOCY POTAŻU.

Mimo szerokich zastosowań, jakie węgiel aktywowany znalazł zagranicą, nasz przemysł dotychczas nie wytwarza tego artykułu (próby na większą skalę czynione były w Zgierzu). Powodowany chęcią znalezienia zastosowań dla odpadków przy suchej destylacji drzewa, wykonałem kilka doświadczeń, które ze względu na aktualność tematu podaję do wiadomości, mimo że ze względu na warunki wykonania nie mogą pretendować do ścisłości.

Zakłady suchej destylacji drzewa otrzymują pewne ilości miału z węgla drzewnego, który u nas, jako bezwartościowy odpadek, idzie na opał. Miał z fabryki w Hajnówce, pochodzący z mieszaniny kilku gatunków drzew liściastych, po przesianiu przez sito o otworach 0,25 *cm* używany był jako materjał wyjściowy. Mimo dekantacji zawiera on zawsze pewne ilości drobnego piasku, który przylega do kory przy manipulacjach z drzewem. Jako środka aktywującego użyto surowego potażu, który może być otrzymany prawie darmo przez ługowanie popiołu drzewnego, w tych zakładach, które używają w większych ilościach drzewa na opał. Gdy wyniki aktywacji były niezadowalające — chcąc sprawdzić, czy wina leży w materjale czy w metodzie — poddano aktywacji potażem t. zw. „węgiel czerwony" t. j. niedopałki przy destylacji drzewa, mogące zawierać do 80% węgla oraz drzewo.

Materjał wyjściowy zadawano mocnym (20° Bé) roztworem surowego potażu, otrzymywanym przez wielokrotne ługowanie popiołu z drzew iglastych. W tablicach podano ilości każdorazowo użyte, ilość K_2CO_3 wzięta jest podług ciężaru właściwego z tabl. Lunge (Chem. Kal.) i przeliczona procentowo do ilości materjału wyjściowego. Materjał gotowano prawie do sucha i poddawano prażeniu. Początkowo prażono w małym tygielku porcelanowym na silnym palniku. Próby z małemi ilościami nie dawały dostatecznych rezultatów i wówczas zastosowano ogrzewanie w tyglu grafitowym na kuźni kowalskiej. Brano zwykle około 200 *gr* materjału i ogrzewano w wypadku węgla drzewnego 1 godz., w wypadku drzewa 3 godz. Temperaturę mierzono przy pomocy stożków Segera, zawieszanych wewnątrz. Użycie tygla grafitowego do celów prażenia ma wiele niedogodności. Ścianki tygla

nie dają się oczyścić z wytwarzanej skorupy soli i piasku i dlatego kilka doświadczeń, wykonanych w tym samym tyglu, może wzajemnie wpływać na siebie, gdyż aktywująco mogą działać i pozostałości z poprzednich doświadczeń. Oznaczanie popiołu w otrzymanym węglu jest bezcelowe, gdyż węgiel jest zanieczyszczony odpryskami grafitu ze ścianek tygla i piaskiem, który mógł się dostać przy któremś z doświadczeń.

Po ukończonym prażeniu zawartość tygla gotowano z wodą i kwasem solnym i suszono. Gotowanie z wodą zakwaszoną jest konieczne, gdyż przy wypalaniu tworzą się siarczki i inne sole, które wodą wymywają się trudno. Nie przemywany *HCl* węgiel nie daje klarownych przesączów, przy używaniu go do odbarwiania. Poddanie węgla jeszcze jednemu słabemu przeprażeniu po przemyciu podnosi wybitnie jego własności chłonne. Dane w tablicach wyrażają własności chłonne bez dodatkowego przeprażania, ponieważ przy znacznej zawartości popiołu może to być wtórna aktywacja pod wpływem tego samego czynnika. Przemywanie, polegające na wielokrotnem gotowaniu z wodą i *HCl* było bardzo kłopotliwe i jak wspomniano zawartość popiołu nie była nigdy pewna. Ponieważ zawartość popiołu utrzymywana nawet w granicach 2—10% nie dawała widocznych różnic we właściwościach węgla, pomijano ją przy rozważaniach.

Oznaczanie ciężaru właściwego, czynnika charakterystycznego dla węgli aktywowanych, było mało ścisłe m. i. skutkiem znacznej zawartości popiołu. Naogół węgle aktywowane, otrzymane z węgla drzewnego są znacznie cięższe, niż węgle otrzymane z drzewa. Węgle z „węgla czerwonego" stoją pośrodku. Pozorne ciężary właściwe węgli, utartych do wymiaru sita 60 na 1 *cm* wynoszą odpowiednio: 0,49; 0,34; 0,25. Ponieważ oznaczenia te mają tylko wartość porównawczą, otrzymano w ten sam sposób ciężar właściwy węgli fabrycznych: „Norit": 0,46; „Carboraffin": 0,38; „Darco" (amer. z węgla brunatnego, aktywowany $CaCO_3$): 0,65; „Boruta" (Zgierz): 0,33.

Przy procesach otrzymywania węgli aktywowanych ważnym czynnikiem jest stopień zgazowania węgla, mierzony ubytkiem procentowym wagi materjału, poddanego ogrzewaniu. Długotrwałe ogrzewanie jest samo przez się procesem aktywacji i przy rozważaniu właściwości węgla trzeba się liczyć z możliwością, że właściwości te są wynikiem dwóch czynników aktywacji: długotrwałego ogrzewania i obecności soli. W poniższych doświadczeniach ubytek wagi był mniejwięcej stały dla każdego materjału. Jest on bardzo znaczny skutkiem częściowego spalania i zachodzących reakcyj: redukcji siarczanów i innych. Skutkiem tych reakcyj temperatura w tyglu była wysoka, wyższa niż możliwa do osiągnięcia przez zwykłe nagrzewanie w danych warunkach. Otrzymywano:

z węgla drzewnego	— 30%	węgla	aktywowanego
„ „ czerwonego	— 20%	„	„
„ drzewa	— 10%	„	„

Co do własności chłonnych węgiel był badany na zdolność odbarwiania i gazochłonności. Jak wiadomo, węgle aktywowane dzielą się na dwa gatunki w zależności od większych własności chłonnych w jednym lub drugim kierunku, choć nie jest pewnem, czy ta różnica jest istotna. Odbarwienie badano na roztworze jodu i roztworze fioletu metylowego. Rozmaite węgle wykazują różny stopień własności chłonnych w stosunku do różnych substancyj zabarwionych. Z dwóch węgli jeden chłonie więcej jodu mniej barwnika (patrz: BP 1.), inny posiada te własności wręcz odwrotnie. (p. Norit). Niewątpliwie własności te należą do tej samej sfery zjawisk, które warunkują i różne właściwości węgli odbarwiających i gazochłonnych. Dla techniki najważniejszą wskazówką siły odbarwiającej węgla jest stosunek, zachodzący między ilościami dwóch węgli, jakich trzeba użyć, aby otrzymać ten sam efekt odbarwiający. Oznaczano współczynnik wobec najbardziej u nas znanego węgla, holenderskiego „Noritu". Współczynnik ten wskazuje, ile razy więcej trzeba użyć danego węgla, aby otrzymać ten sam efekt odbarwiający w stosunku do tej samej ilości 0,01% roztworu fioletu metylowego, jaki daje „Norit". Pozatem badano procentowe odbarwianie roztworów jodu i barwnika; ponieważ efekt odbarwiający zależy od ilości ciała chłonącego i stężenia ciała zabarwionego, dla zebrania danych porównawczych należy zawsze brać tę samą ilość roztworu o danem stężeniu i tę samą ilość węgla. Przy badaniu węgli aktywowanych z węgla drzewnego brano 0,1 *g* węgla na 125 *cc* 1/200 *n*. *J*; w razie całkowitego odbarwienia odpowiada to pochłonięciu 80% *J* na wagę użytego węgla. 0,01% roztworu fioletu metylowego brano 100 *cc* na 0,1 *g*, co odpowiada 100% barwnika na wagę węgla. Przy węglach aktywowanych z drzewa, które wykazały silniejsze właściwości chłonne, na te same ilości roztworów zabarwionych brano połowę powyższej ilości węgla t. j. 0,05 *g*. Węgiel rozcierano na proszek, który całkowicie przechodził przez sito 20 na 1 *cm*. Próbkę wstrząsano w ręku 10 minut i odstawiano na 1 godz.; w tych warunkach rezultaty równoległych prób zgadzały się dostatecznie. Po odfiltrowaniu badano odbarwienie kolorymetrycznie, jeżeli była potrzeba, rozcieńczając porównywane roztwory.

Gazochłonność badano przepuszczając przez rurkę, wypełnioną danym węglem, pary eteru naftowego (c. wł.: 0.68) wraz z powietrzem, w temp. pokojowej przez dwie godziny i obliczając przyrost na wadze od ilości użytego węgla.

Poniżej przytoczone dane co do właściwości chłonnych są sporadyczne. Naogół można stwierdzić, że w tych samych warunkach otrzymywane węgle aktywowane z drzewa mają silniejsze właściwości chłonne, niż węgle z węgla drzewnego. Szczególniej dotyczy to roztworu barwnika, nytomiast w mniejszym stopniu ujawnia się ta różnica względem roztworu jodu i gazochłonności.

Liczby w tablicach wskazują procentowe odbarwienie roztworów.

Aktywacja węgla drzewnego.

Znak	Materjał	Aktywator	Odbarwianie jodu: 0,1 *g* na 125 *cc* 1/200 *n J*	Współczynnik względem Noritu	Odbarwianie barwnika: 0,1 *g* na 100 *cc* 0,01% roztworu	Gazochłonność
Norit		—	87%	1	100%	—
*CP*3	Miał węgla drzewnego	40% potażu	65%	3	—	—
*CP*5	„ „ „	120% „	80%	—	55%	32,0%
*CP*6	„ „ „	200% „	74%	5	—	—
*CP*7	„ „ „ sproszkowany	180% „	—	1,5	88%	46,5%
*CP*8	„ „ „ „	180% „ 30% MnO_2	35%	—	—	—
*CP*9	„ „ „ „	180% potażu 30% CaO	75%	1,5	95%	37,3%
*BP*1	Węgiel czerwony w kostkach 0,5 cm^3	130% potażu	98%	1,2	90%	43,7%

Aktywacja drzewa.

Znak	Materjał	Aktywator	Temperatura	Odbarwianie jodu: 0,05 *g* na 125 *cc* 1/200 *n J*	Współczynnik względem Noritu	Odbarwianie barwnika: 0,05 *g* na 100 *cc* 0,01% roztworu	Gazochłonność
Norit	—	—	—	61%	1	80%	—
*WP*2	Brzoza, kostka 0,5 cm^3	100% potażu	—	70%	0,9	94%	36,5%
*WP*3	„ „ „	60% „	650°	80%	0,9	90%	—
*WP*4	„ „ „	40% „	750°	—	2	60%	—
*WP*5	„ „ „	60% chemicznie czyst. K_2CO_3	800°	—	2	—	—
*WP*6	Sosna, „ „	60% potażu	800°	—	2	—	—
*WP*7	Brzoza, „ „	60% potażu (ogrzewano dwa razy dłużej)	850°	—	0,8	99%	93,0%

Poza potażem próbowano zastosować jako aktywatory dla węgla drzewnego inne tanie substancje, jak $CaSO_4$ i $CaCO_3$. Wyniki próbnych doświadczeń były ujemne. Nasycić materjału aktywatorem nie można. Można tylko dokładnie wymieszać. Otrzymany węgiel był 2—3 razy słabszy od „Noritu". Pozatem węgiel jest tak zespolony ze stopem, otrzymanym po prażeniu, że wszelki proces wymywania lub dekantowania uwalnia tylko największe ziarna, najsłabiej zaktywowane. Całkowite rozłożenie stopu wymaga zbyt wielkich ilości kwasu.

Co do wielu szczegółów, tyczących się aktywacji węgla, obowiązany jestem z wdzięcznością inż. M. Świderkowi, asystentowi Politechniki Warszawskiej.

Wygoda. (Woj. Stanisławowskie).

TADEUSZ KUCZYŃSKI.

O EKSTRAKCJI CIAŁ ZAADSORBOWANYCH.

W przemyśle coraz bardziej używa się środków adsorbcyjnych dla oczyszczania roztworów, następnie z adsorbtywów wyciąga się ciała zaadsorbowane, albo z powodu ich wartości, albo też dla regeneracji adsorbentu. Ta czynność ekstrakcji jest przeważnie nieopracowana, szuka się empirycznie rozmaitych dróg niezawsze wiodących do celu. W łączności z moimi pracami empirycznymi [1]) na tem polu, przedstawiam poniżej teorję szczegółową, która opierając się na termodynamice i faktach zauważonych, może być dostatecznym przewodnikiem w rozwiązywaniu zagadnień z tej dziedziny.

Zagadnienie ekstrakcji, należy ująć w ten sposób: 1) jakim rozpuszczalnikiem należy wyciągać ciała zaadsorbowane i

2) jakie warunki są najkorzystniejsze, aby najmniejszą ilością rozpuszczalnika i najmniejszą ilością wykonanych ekstrakcyj szybko i w przybliżeniu ilościowo odzyskać adsorbtyw i temsamem zregenerować adsorbent.

Zagadnienie pierwsze redukuje się do pytania: w którym rozpuszczalniku stan równowagi między stężeniem ciała rozpuszczonego w rozpuszczalniku a zaadsorbowanego będzie najbardziej przesunięty na korzyść rozpuszczalnika. Odpowiedź wymaga studjum nad zależnością wielkości adsorbcji danego ciała w zależności od rozpuszczalnika, w którym jest rozpuszczone; ujęcie tej zależności we wzory, będzie rozwiązaniem zagadnienia. Do wyprowadzenia ich, posłużę się następującem rozumowaniem:

---

[1]) Przemysł chemiczny 7, 201 (1923).

Gdy dwa roztwory są z sobą w równowadze, a jeden z nich jest w równowadze z trzecim roztworem, to i drugi roztwór musi być też w równowadze z tym trzecim roztworem [1]). Dowód na to prawo jest łatwy. Narazie weźmy dwa rozpuszczalniki 1 i 2, które są w sobie nierozpuszczalne. Dodajemy teraz ciało C rozpuszczalne w obu rozpuszczalnikach; rozdzieli się ono między nie według prawa podziału, $\frac{C_1}{C_2^{1/n}} = K_{1-2}$, gdzie C_1 i C_2 to stężenia roztworów w jednym i drugim rozpuszczalniku, n ma wartość 1, gdy to ciało jest w obu rozpuszczalnikach tej samej wielkości cząsteczkowej, zaś inną liczbą całkowitą, gdy następuje polimeryzacja, K jest współczynnikiem rozdziału.

Osobno przygotowujemy roztwór ciała C w rozpuszczalniku 3 taki, który jest w równowadze z roztworem w 1:

$$\frac{C_1}{C_3^{1/n}} = K_{1-3}.$$

Wówczas ten roztwór w 3 musi być w równowadze z rotworem w 2:

$$\frac{C_2}{C_3} = \frac{\frac{C_1}{C_2^{1/n}}}{\frac{C_1}{C_3^{1/n}}} = \frac{K_{1-2}}{K_{1-3}}.$$

Gdyby bowiem ten roztwór w 3 oddał roztworowi w 2 pewną ilość ciała C, wykonując w przebiegu izotermicznym pracę $\int pdv$ i pobierając pewną ilość ciepła z otoczenia, mógłbym znowu 3 przenieść do 1 nasycić go, wykonując pracę $-\int pdv$ i oddając otoczeniu pewną ilość ciepła; w ten sposób mógłbym bez wykonania pracy stworzyć wreszcie spadek stężeń między roztworem w 1 i 2 i zużyć go do pędzenia perpetuum mobile, co jest przeciwne zasadom termodynamiki.

Gdyby te rozpuszczalniki nie były w sobie absolutnie nierozpuszczalne, rozumowanie powyższe traci swą ważność, bo mielibyśmy do czynienia z roztworami nasyconymi rozpuszczalników, które posiadają inne zdolności rozpuszczania i inne współczynniki rozdziału mniej lub więcej zmienne, skutkiem wpływu na wzajemną rozpuszczalność obecnością ciała trzeciego. Niemniej jednak prawo równowag pozostaje ważnem: między bowiem roztwory mogę wstawić błony półprzepuszczalne, które zatrzymają rozpuszczalniki, a przepuszczą ciało rozpuszczone, które zachowuje się jak gaz. Prawo pierwsze zatem jest w całej pełni ważne, wyłoniła się tylko trudność stwierdzania przy rozpuszczalnikach wzajemnie rozpuszczających się stanu równowagi dwu roztworów, dotyczącego tylko ciała rozpuszczonego, z powodu niemożności zrealizowania błon półprzepuszczalnych. Tę trudność można ominąć w następ-

[1]) Dr. W. Ostwald. Lehrbuch der allgemeinen Chemie II. wyd. 1910. I. 812.

pujący sposób. Współczynnik rozdziału mało jest zależny od stężenia roztworu; ścisłym jest on tylko w rozcieńczonych roztworach, kiedy idealne prawa gazowe i prawa Raoulta mogą być bez skrupułu zastosowywawe. Jeśli roztwory nasycone są niezbyt stężone, jest rzeczą oczywistą, że stosunek stężeń roztworów nasyconych, czyli stosunek rozpuszczalności ciała C w dwu rozpuszczalnikach, jest liczbą wyrażającą z dostatecznym przybliżeniem współczynnik rozdziału [1]). Dzięki temu można ilościowo podać współczynnik rozdziału ciała C między dwie fazy nawet wtedy, gdy zupełna lub częściowa rozpuszczalność tych faz wobec trudności zrealizowania błon półprzepuszczalnych, nie pozwala na bezpośredni pomiar.

Teraz weźmy do naszych teoretycznych rozważań tak samo dwa rozpuszczalniki w sobie nierozpuszczalne, lub rozpuszczalne, ale oddzielone błoną półprzepuszczalną, ciało C rozdzielające się między te dwa rozpuszczalniki a zamiast trzeciego rozpuszczalnika, weźmiemy adsorbent, który adsorbuje tylko ciało rozpuszczalne C, a nie adsorbuje rozpuszczalników, względnie przynajmniej adsorbuje bardzo silnie ciało rozpuszczone, a nieznacznie stosunkowo rozpuszczalnik. Będziemy mogli z naszym adsorbentem przeprowadzić tesame procesy co i przedtem z rozpuszczalnikiem 3, pomimo, że adsorbent działa tylko swoją powierzchnią, a nie całą objętością. Z tych procesów wynika, że dla adsorbcji musi być ważnem prawo: $C_A = K . C^{1/n}$ tak samo dokładnie, jak dla współczynnika rozdziału z tem prawo to zostało empirycznie podane przez Boedekera, Van Bemmelena [2]) i znane jest jako empiryczne — co szczególnie podkreślają — prawo Freundlicha [3]). Jak widać z powyższego, da się ono umotywować także teoretycznie choć nie bez pewnych nieuwzględnień, które wyraźnie zakreślają zakres ważności tego prawa [4]). Dalsze wnioski nasuwają się same. Przedewszystkiem nasycone roztwory ciała C w dwu różnych rozpuszczalnikach, stoją w równowadze z równo obładowanym adsorbentem. Adsorbent wówczas zaadsorbuje zawsze te same maksymalne ilości. Dwa nienasycone różne roztwory ciała C a stojące ze sobą w równowadze, stoją w równowadze też z równoobładowanym adsorbentem. Jeżeli równanie izotermy adsorbcji w rozpuszczalniku 1 przedstawimy: $\frac{y}{m} = a . c^{1/n}$

to równanie adsorbcji w drugim R będzie:

$$\frac{y}{m} = a . \left(\frac{R_1}{R_2} c\right)^{1/n} = a . \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^{1/n} . c^{1/n}$$

---

[1]) Prof. Dr. W. Herz. Der Verteilungssatz 1910, S. 2. prawo Ostwalda. W. Ostwald Allg. Chem. 5. Aufl. 1889, S. 809.

[2]) Van Bemmelen, die Adsorption S. 110.

[3]) H. Freundlich, Habilitationschrift i Zeitschr. f. phys. Chem. **57**. 385. (1906).

[4]) Analogję między współczynnikiem rozdziału a adsorbcją pierwszy omawiał Reinders Kolloidzeitschrift **13**. 96. (1913), w łączności z teorją barwienia.

gdzie R_1 i R_2 oznaczają rozpuszczalności ciała C w 1. i 2., jeżeli wielkość cząsteczek jest w obu rozpuszczalnikach ta sama. Słownie adsorbcje w dwu różnych rozpuszczalnikach mają się odwrotnie do siebie jak $1/n$ potęgi rozpuszczalności. W nieco odmienny sposób Polanyi [1]) wyprowadził podobne prawa ze swojej termodynamicznej teorji adsorbcji a nastęstępnie także Lundelius [2]) analogicznie bez użycia termodynamiki wyrozumował podobne prawa, że adsorbcje mają się odwrotnie jak rozpuszczalności, co niezgadza się z moim przedstawieniem rzeczy, chyba, że wykładnik $1/n$ zbliża się do jedności.

Wzory te wyprowadziłem z założenia, że nie zachodzi reakcja chemiczna między adsorbensem a adsorbtywem, że również nie zachodzi solwatacja, dysocjacja lub polimeryzacja cząstek rozpuszczonych, nadto nie uwzględniono adsorbcji rozpuszczalnika. Ostatnie nieuwzględnienie normalnie mało wpływa na ścisłość powyższego wzoru tak, że można go używać zupełnie bezpiecznie dla celów praktycznych przeliczeń.

Roztwory w różnych rozpuszczalnikach ciała C stojące ze sobą w równowadze, mają zatem pewną wspólną cechę. Tę wspólną cechę można bardzo ściśle wyprowadzić tak na drodze termodynamicznej jak i też kinetycznej z przedstawień adsorbcji a także i zjawisk parowania, jako prawo, że dwa roztwory będące w stanie równowagi, mają na jednostce powierzchni tesame ilości cząsteczek ciała rozpuszczonego (Lundelius l. c.). Samo to prawo wynika wprost z pojęcia dwóch roztworów, będących w stanie równowagi, w których prężność wydzielania (parowania) ciała rozpuszczonego, musi być identyczną. Powierzchnia tak roztworu, jak i adsorbensa przedstawia się nam jako powierzchnia parująca, której przejścia stężeń nie są gwałtowne, ale powolne. Skutkiem tego, trudno jest tu mówić o warstwie monomolekularnej lub polimolekularnej i walka o monomolekularność warstwy zaadsorbowanej (Langmuir) jest w pojęciu kinetycznem często nieściśle ujętą. Fakt ten, że skład powierzchni roztworu jest inny niż wnętrza i podanie powyższego prawa, jest szczególnie ważne nietylko dla teorji adsorbcji, ale dla teorji napięć powierzchniowych, teorji roztworów i połączonych z tem zagadnień. Wynika z niego wprost, że o stanach równowagi decyduje powierzchnia a nie wnętrze roztworu co jest bardzo ważnem dla poparcia uprzedniego wyprowadzenia równania Freudlicha.

Bardzo wygodnie i przejrzyście dadzą się przedstawić graficznie prawa adsorbcji z roztworów. Z jednej izotermy otrzymamy drugą, mnożąc odcięte przez stosunek $1/n$ potęgi rozpuszczalności. Dwie takie krzywe, z których drugą można otrzymać przez odpowiednie powiększenię rzędnych, nazywamy krzywymi pokrewnymi (affin) [3]).

---

[1]) Zeitschrift für Physik **2,** 111. (1920), patrz też Freundlich Kapillarchemie 1923, str. 262.
[2]) Lundelius, Kolloidzeitschrift **26,** 145, (1920).
[3]) Werner Mecklenburg. Zeitschr. f. phys. Chem. **83,** 609. (1913).

Ponieważ termodynamicznie według Gibbsa, ilość zaadsorbowanego ciała z roztworu nie zależy od rodzaju adsorbenta, ale tylko od jego powierzchni, przeto przy użyciu różnych adsorbentów, krzywe adsorbcji danego ciała będą też ze sobą pokrewne i jedne w drugie dadzą się przeprowadzić, mnożąc odcięte izotermy przez iloraz wyrażający stosunek powierzchni tych dwóch adsorbentów. Teorem Gibbsa, odmawiający zupełnie jakichkolwiek działań specyficznych adsorbentowi, nie jest w całości ścisły i nie zgadza się z doświadczeniem, może jednak w wielu wypadkach być dobrym przewodnikiem w dziedzinie adsorbcji i udzielić nam ważnych wskazówek.

Opierając się na tych dwóch przesłankach, dochodzimy do wiosku, że wszystkie izotermy adsorbcji pewnego ciała, z jakiegokolwiekbądź roztworu przez jakikolwiek adsorbent, są ze sobą pokrewne i dadzą się przy znajomości stosunku rozpuszczalności, i stosunku powierzchni rzeczywistej lub pozornej adsorbtywów wszystkie obliczyć, gdy tylko jedna jest nam znana. Jeżeli pominiemy adsorbcję rozpuszczalnika, to w przybliżeniu wszystkie krzywe adsorbcji bez względu na ciało adsorbowane i adsorbens muszą się dać jedna w drugą przeprowadzić przez odpowiednie skracanie lub wydłużanie rzędnych lub odciętych, co zresztą wynika z ważności przybliżonego równania Freundlicha. Równanie ściślejsze z eliminowaniem adsorbcji rozpuszczalnika, ma wzór: $A = B\ (1 - e^{-Dc})$ (A = adsorbcja, c = effektywne stężenie ciała rozpuszczonego; B, D = stałe; e = zasada logarytmów naturalnych) który da się teoretycznie umotywować [1]).

Odchylenia od praw idealnych tu wyprowadzonych, spowodowane adsorbcją rozpuszczalnika, nie dadzą się ilościowo podać, ogólnie adsorbcja rozpuszczalnika będzie tem większą, im jego napięcie powierzchniowe względem adsorbtywu jest mniejsze. Adsorbcja rozpuszczalnika obok adsorbtywu podlegać musi prawu działania mas i przy danym rozpuszczalniku jest proporcjonalna do prężności par. Pozornie zatem zdawaćby się mogło, że ponieważ im roztwór jest bardziej stężonym, tem prężność par rozpuszczalnika jest mniejszą, więc temsamem aktywność jego mniejsza i mniejsza adsorbcja. Wyraźnie trzeba się zastrzec, że to prawo oparte na prawie Raoulta nie jest ściśle w większych stężeniach, a przy koncentracjach bardzo wielkich, zupełnie sprawa się odwraca.

Wyobraźmy sobie dwa płyny I i II nieograniczenie się w sobie rozpuszczające, z nich tworzymy mięszaninę o różnych procentach tak, że zawartość I. waha się od 0 do 100%, a II. od 100% do 0. Z początku II. stanowi fazę zwartą, w której pływa zdysocjowany na cząsteczki rozpuszczalnik I., aktywność II. zależy od prężności jego par, która się zmniejsza z dodatkiem ciała I. Przez prężność par rozumiemy, że pewna ilość cząsteczek na powierzchni cieczy uwalnia się z działania sił atrakcyjnych i wylatuje we fazę

---

[1]) Powyższe prawo wyprowadzę i umotywuję na innem miejscu.

gazową. Weźmy teraz roztwór gdzie niejako fazę zwartą stanowi I. a ilość cieczy II. jest małą. Aktywność tych cząsteczek jest wprost proporcjonalna do stężenia ich w roztworze. Na jednostkę bowiem czasu z jednostki powierzchni odrywa się i uderza ilość cząsteczek równa stężeniu. O ile w dziedzinie emulsyj odwrócenie faz odbywa się nagle, to w tej dziedzinie przedewszystkiem nie można mówić o fazach, bo takie roztwory dyspersyjno molekularne są uznawane za jedną jednolitą fazę[1]) i następnie nie może tu być mowy o żadnej nieciągłości, jedynie o analogji tych zjawisk. Rozumowanie to wskazuje niezbicie, że krzywa aktywności może być tylko w bardzo szczególnym wypadku linją prostą, normalnie zaś krzywą o jednem maksimum i minimum, a równanie izotermy adsorbcji musi tę rzecz uwzględniać.

Powyżej wyłuszczona teorja adsorbcji w różnych rozpuszczalnikach odpowiada na pierwsze pytanie postawione na początku z dziedziny ekstrakcji. Ponieważ równo obładowany adsorbent znajduje się w równowadze z różnymi roztworami o stężeniach odwrotnie proporcjonalnych do $1/n$ potęgi rozpuszczalności, to jasną jest rzeczą, że dla ekstrakcji użyjemy najlepszego rozpuszczalnika. Przy ekstrakcji zależy nam na odpowiedzi ile pewna objętość rozpuszczalnika wyciągnie nam ciała trzeciego z danej ilości adsorbensu nim obładowanego. Rozwiązanie tego zagadnienia przy pomocy równania Freundlicha jest trudne, ponieważ otrzymuje się równania wykładnicze nieokreślonego stopnia. Można wprawdzie użyć tu pewnych wybiegów[2]) ale najłatwiej rozwiązuje się to zagadnienie przy pomocy równania adsorbcji Kroeckera[3]). Gdy mamy ilość rozpuszczalnika V cm^3, m gr adsorbensu, w sumie y gr ciała trzeciego a ilość zaadsorbowaną znaczymy przez a, to

$$1n \frac{y}{y-a} = \frac{\lambda m}{v}$$

gdzie λ jest pewną stałą. Z tego obliczono a_1.

$$a_1 = y \frac{e^{\frac{\lambda m}{v}} - 1}{e^{\frac{\lambda m}{v}}} = y \left(1 - e^{-\frac{\lambda m}{v}}\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (1)$$

Jeżeli zatem mieliśmy na początku ilość adsorbtywu m, obciążonego y gr adsorbensu a rozpuszczalnika daliśmy V cm^3, to po jednej ekstrakcji z założeniem ilościowego odciągnięcia rozpuszczalnika, pozostanie nam tylko ilość ciała trzeciego a_1, a rozpuszczalnik zabierze $y - a_1$, czyli

$$y - a_1 = y \left(1 - 1 + e^{-\frac{\lambda m}{v}}\right) = . e^{-\frac{\lambda m}{v}}.$$

[1]) Porównaj dyskusję: M. L. Gay. La Règle des phases. Bull. Soc. Chim. **37**. 941. (1925).

[2]) Mecklenburg. Naturwiss. Wochenschr. **15**, 409, (1916) cyt. według H. Freundlicha Kapillarchemie 1923, S. 240.

[3]) Kroecker. Dissertation Berlin 1892, cyt. według W. Nerst. Theoretische Chemie, (1926), S. 576.

Po drugiej ekstrakcji tą samą ilością rozpuszczalnika V cm^3 z tej samej masy adsorbentu m, ale w obecności tylko już a_1 ciała trzeciego, otrzymamy następujący rozkład adsorbtywu:

$$a_2 = a_1 \left(1 - e^{-\frac{\lambda m}{v}}\right)$$

wstawiając za a_1 wartość zrównania (1), otrzymamy

$$a_2 = y \left(1 - e^{-\frac{\lambda m}{v}}\right)^2$$

po n-tej ekstrakcji wreszcie

$$a_n = y \left(1 - e^{-\frac{\lambda m}{v}}\right)^n \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

Ponieważ stała λ równania Kroeckera jest w przybliżeniu związana z równaniem Freundlicha [1]), możnaby wstawić odpowiednią wartość, ale otrzymałoby się skomplikowane bardzo równanie wyrażające sprawność ekstrakcji w zależności od zdolności rozpuszczania rozpuszczalnika. Dyskusja jest jednak już łatwą na podstawie równania 2. Wskazuje ono, że a_n będzie równe 0, gdy $e^{-\frac{\lambda m}{v}}$ będzie równe 1, co staje się tem szybciej, im λ, względnie wartość proporcjonalna do λ, a mianowicie $\left(\frac{R_2}{R_1}\right)^{\frac{1}{n}} - 1$ będzie większa. Wpływ ten jednak zależy też od wielkości $1/n$.

O wiele jednak lepsze rezultaty ekstrakcji otrzymamy, gdy dobierzemy jeszcze odpowiednie warunki. Oczywiście, że temperatura ma tu znaczenie decydujące. Przy małych zmianach temperatury nie obserwujemy dużego wpływu na adsorbcję, a temsamem ekstrakcję, możnaby przypuszczać, że działa przy tem tylko nieznaczna zmiana rozpuszczalności przy temperaturze wyższej i że równanie izotermy przy wyższej temperaturze będzie odpowiadało wzorowi:

$$\frac{x}{m} = \alpha \left(\frac{R\tau_2}{R\tau_1}\right)^{\frac{1}{n}} . \, c^{\frac{1}{n}}.$$

Nieco większe zmiany temperatury powodują już bardzo znaczne przesunięcia w stanach równowagi. Wykładnik $1/n$ zbliża się coraz bardziej do jedności, a α coraz bardziej maleje. Można te fakty ująć w pewne wzory ze stałymi ważnymi dla pewnej pary ciał, ogólne rozwiązanie [2]) jednak tej zależności jest trudne tembardziej, że doświadczenia wskazują, że może istnieć w pewnych granicach temperatur nawet wzrost adsorbcji z temperaturą. Niemniej jednak ta ogólna reguła zmniejszania się współczynnika α i zbliżania się praw adsorbcji do prawa Henry'ego (prostej proporcjonalności do

---

[1]) H. Freundlich. Kapillarchemie (1923), S. 239.

[2]) Ogólne rozwiązanie podaje termodynamika na podstawie znajomości ciepła adsorbcji.

stężenia) daje możność bardzo łatwego doświadczalnego stwierdzenia, w której temperaturze będzie najlepiej ekstrakcję prowadzić. Adsorbcja malejąc z temperaturą, zbliża się wreszcie do zera. Gdy weźmiemy *m gr* adsorbtywu V cm^3 cieczy i y ciała adsorbowanego i ogrzejemy do różnych temperatur, znajdziemy z łatwością tę temperaturę, w której koncentracja ciała w roztworze będzie wskazywać, że adsorbcja nie zachodzi. Temperatura ta nazwana przezemnie krytyczną [1]) jest temperaturą najlepszą do ekstrakcji. Nie zawsze da się praktycznie osiągnąć tę temperaturę, rozpuszczalnik musi być wysoko wrącym. Cały aparat ekstrakcyjny musi pracować w wysokiej temperaturze, co ze względu na straty promieniowania, pomimo niższego ciepła parowania wysokowrących cieczy $\left(\frac{\lambda}{T} = 22\right.$ (λ = ciepło parowania gramocząsteczki) reguła Troutona$\left.\right)$ jest niekorzystne pod względem energetycznem; następnie odpędzenie z adsorbtywu wysokowrącej cieczy przedstawia pewne trudności, a jego ewentualne odmywanie niskowrącą cieczą znowu pewne niedogodności techniczne.

Dlatego idealne teoretyczne rozwiązanie ekstrakcji powyżej temperatury krytycznej adsorbcji nie schodzi się z ideałem praktyki. Obranie złotego środka t. j. doskonałego rozpuszczalnika o punkcie wrzenia niezbyt wysokim, a przeprowadzenie ekstrakcji w możliwie wysokiej temperaturze niewiele niższej od temperatury wrzenia a zatem zniżenie się do takiej części izotermy adsorbcji, która jest identyczna z prawami Henry'go, jest właściwem rozwiązaniem zagadnienia. Wówczas jedynie mamy łatwość prawie zupełnych ekstrakcyj w myśl następującego rozumowania:

Ilość zaadsorbowana przez stałą ilość adsorbtywu do koncentracyj stałych ilości roztworu jest podówczas stałą. $\frac{A}{c} = K$ jeśli na początku całkowita ilość adsorbtywu była y, rozdzieliła się ona między adsorbens, który zatrzymał a_1 i rozpuszczalnik, który odciągnął V. c_1

$$m \,.\, a_1 + v \,.\, c_1 = y$$

$$\frac{a_1}{c_1} = k \quad ma_1 + v\,\frac{a_1}{k},\; a_1 = \frac{y}{m + \frac{v}{k}}$$

za drugim razem znowu cała ilość adsorbtywu podzieliła się na dwie fazy:

$$m \,.\, a_2 + v \,.\, c_2 = a_1$$

$$\frac{a_2}{c_2} = k \quad a_2 = \frac{a_1}{m + \frac{v}{k}} = \frac{y}{\left(m + \frac{v}{k}\right)^2}$$

---

[1]) L. c. patrz też Przemysł Chemiczny **8**, 167 (1925).

aż wreszcie za n-tym razem

$$a_n = \frac{y}{\left(m + \frac{v}{k}\right)^n}.$$

Gdyby ekstrakcję prowadzić w temperaturach, w których obowiązuje zwykła izoterma adsorbcji Freundlicha, kiedy $1/n$ jest znacznie mniejsza od 1, czyli adsorbcja jest stosunkowo największą w największych rozcieńczeniach, ekstrakcja prawie zupełna wymagałaby zbyt wielkich ilości rozpuszczalnika względnie zbyt wielkich ilości ekstrakcyj, praktycznie nieskończonej. Znajdujemy się bowiem w zakresie t. zw. adsorbcji zupełnej. Według Lockemanna i Paucke [Kolloidzeitschr. **82,** 73 (1911)], Lockemanna i Lutziusa [Zeitschr. für Phys. Chem. **83,** 735 (1913)] ilość adsorbentu konieczna do całkowitej adsorbcji (t. j. takiej, że w rozpuszczalniku zwyczajnymi środkami analitycznymi nieda się odkryć adsorbtywu) wynosi $m_z = k \,.\, x^{1/n}$, przyczem x w naszym wypadku jest stałą, ponieważ v w ekstraktorze stałą, więc według tego wzoru dalsza ekstrakcja nieda praktycznego wyniku.

Powyższe rozwiązanie zagadnienia może dać w pewnych wypadkach rezultaty niezupełnie zgodne z doświadczeniem. Na taką niezgodność natrafiłem przy badaniu ekstrakcyj asfaltu z ziem odbarwiających. Prowadząc ekstrakcję w temperaturze bliskiej wrzenia, danym rozpuszczalnikiem (benzolem, naftalinem, olejami pofenolowymi, fenolem) na tymsamym proszku równo obładowanym, otrzymywałem rezultaty przy powtarzaniu doświadczeń inne, niż w pierwszych doświadczeniach. Błąd był jednokierunkowy w tym sensie, że im później wykonywałem ekstrakcje, ilość wyciągniętego asfaltu, była mniejszą. Błędy eksperymentalne, winny były dać liczby stałe, co najwyżej wahające się koło pewnej średniej wartości.

Powyższą jednokierunkowość błędu możnaby usiłować wytłumaczyć różnymi sposobami. Najbardziej jednak trafia nam do przekonania następujące tłumaczenie. Na powierzchni adsorbensa mogą wprawdzie zachodzić zjawiska dyfuzji adsorbtywu do wnętrza, które są reakcją wymagającą bardzo długiego czasu i w ten sposób stary proszek z adsorbtywem wymagałby taksamo dużo czasu na ekstrakcję. W wypadku ciał wysoko-molekularnych, ilości, które przedyfundowały do wnętrza, nie mogą być wielkie. Natomiast łatwo bardzo o zmiany na powierzchni adsorbensa będące reakcjami chemicznemi. Zmiany te mogą być natury zewnętrznej, np. utlenianie powietrzem, wówczas utworzą się ciała prawdopodobnie bardziej skomplikowane i silniej adsorbowane a trudniej rozpuszczalne. Mogą się też odbywać na powierzchni adsorbensa polimeryzacje cząsteczek zaadsorbowanych, które są reakcją czasową. To ostatnie tłumaczenie, że na powierzchni adsorbensa zachodzi wolna polimeryzacja i wogóle reakcja chemiczna, jest zdaje się najprawdopodobniejsze, a związki polimerne są zawsze trudniej rozpuszczalne. Wiemy

z praktyki przemysłu naftowego, że nawet przy małym wpływie tlenu powietrza, następują polimeryzacje i utlenienia w surowych olejach, tembardziej to może zachodzić na wielkich powierzchniach adsorbtywu działającego katalitycznie.

W każdym razie, jeśli chodzi o zregenerowanie adsorbensu, ekstrakcja musi być jaknajszybciej po użyciu adsorbensu wykonaną tak, aby, czyto wpływy powietrza, czy wreszcie autopolimeryzację zredukować do minimum. Wreszcie można natknąć się na wypadek praktycznej nieodwracalności adsorbcji. Wyobraźmy sobie roztwór koloidalny o grubych zawiesinach, który odczyszczamy adsorbensem.

Adsorbens oblepia się grubymi cząsteczkami koloidu odgrywając rolę zbliżoną do porowatego filtru a proces sam jest niemal identyczny z koagulacją typu strącania koloidu jednego koloidem przeciwnego znaku. Strącenie zaś koloidu może być zjawiskiem nieodwracalnem, więc i adsorbcja będzie nieodwracalną. Ten wypadek zachodzi zdaje się przy rafinacji technicznych roztworów cukru.

Reasumując powyższe wywody dochodzimy do wniosku, że 1. ekstrakcja adsorbensów winna odbywać się najlepszym rozpuszczalnikiem adsorbtywu, 2. w praktycznie możliwej wysokiej temperaturze, 3. z rozpuszczalników doskonałych dla adsorbtywu należy wybrać ten, który praktycznie da się odpędzić potem w niezbyt wysokich temperaturach, 4. ekstrakcję należy wykonywać w możliwie najkrótszym czasie po nasyceniu adsorbensa.

Podanie tych doświadczeń i teorji wydawało mi się ważnem z tego powodu, że sam temat jest bardzo aktualny [1]) i ponieważ niedawno Gurwitsch zajął się tematem ekstrakcji florydy obładowanej asfaltami i podał inne metody [2]) i inną teorję [3]), która doprowadziła go też do doskonałych rezultatów laboratoryjnych.

Według Gurwitscha adsorbcja w roztworze jest wynikiem walki o miejsce na powierzchni adsorbensa pomiędzy rozpuszczalnikiem a ciałem rozpuszczonem. Uwzględnia on zatem w wysokiej mierze adsorbcję rozpuszczalnika. Ekstrakcja zatem musi się odbywać mieszaniną rozpuszczalników. Jeden z nich musi dobrze rozpuszczać adsorbtyw, drugi winien być silnie adsorbowany tak, aby wyparł z powierzchni adsorbensa poprzednio tam osiadły adsorbtyw. Ponieważ benzyny naftenowe w przeciwieństwie do alifatycznych, rozpuszczają doskonale asfalty, używa on benzyny jako rozpuszczalnika adsorbtywu (asfaltu). Jako drugiego rozpuszczalnika, który sam ulegając adsorbcji, wyprze asfalt używa tego, który daje z adsorbensem największe ciepło zwilżenia. Wychodzi on z założenia (niezupełnie ścisłego), że ten ma

[1]) Patrz zestawienie literatury Dr. L. Singer. Methoden der Wiederbelebung von anorganischen Entfärbungspulvern. Chem. Ztg. **50**, 4, 57, 64, 74, (1926).

[2]) L. Gurwitsch. Kol. Zeitschr. **32**, 80 (1923)

[3]) Gurwitsch. Koll. Zeitschr. **38**, 243 (1926).

największe powinowactwo do adsorbensa. Dla florydy takim rozpuszczalnikiem jest między innymi alkohol. Ekstrakcja florydy mięszaniną benzyny i alkoholu, dającego się łatwo odpędzić, daje laboratoryjnie Gurwitschowi doskonałe rezultaty.

ZAKŁAD CHEMJI FIZYCZNEJ LWOWSKIEJ POLITECHNIKI.

Dr. W. KIEŁBASIŃSKI.

Z PRAKTYKI MERCERYZACJI PRZĘDZY I TKANIN.

Wychodząc z założenia, że, aby wybrnąć z poważnego kryzysu włókienniczego, należy pracować nietylko dłużej, lecz przedewszystkiem dobrze i oszczędnie, uważam, iż każdy przyczynek, zmierzający ku temu celowi, jest pożyteczny; pozwolę sobie przeto podzielić się z Sz. Kolegami wynikami swych długoletnich studjów i doświadczenia, jakie otrzymałem w dziedzinie merceryzacji przędzy i tkanin bawełnianych.

Już osiemdziesiąt przeszło lat temu, bo w roku 1844, John Mercer, cedząc ług stężony przez szmatę bawełnianą zauważył, że przesącz posiada mniejszy ciężar gatunkowy, tkanina zaś staje się przejrzystszą, grubszą, cięższą, mocniejszą i wykazuje większe powinowactwo do barwników. Dalej konstatuje Mercer, że w tym procesie temperatura ługu odgrywa rolę wybitną.

Że już wtedy poznano się na doniosłości tego wynalazku, dowodzi chyba dostatecznie fakt, iż pewne towarzystwo francuskie ofiarowało Mercerowi za jego odnośne patenty 40.000 funtów szterlingów.

A jednak dopiero po upływie pół wieku, w roku 1895, spostrzenie Mercera znalazło zastosowanie praktyczne, a mianowicie wtedy, gdy anglik Lowe i jednocześnie Thomas i Prevost, prawdopodobnie, nie znając patentów Lowe'a, zauważyli, że merceryzacja połączona z rozciąganiem włókna, nadaje mu trwały jedwabisty połysk.

Niektórzy z obecnych kolegów napewno przypominają sobie zażartą polemikę o priorytet. Bądź co bądź dopiero dzięki temu sporowi wyszły na jaw ważniejsze momenty dotychczas trzymane w tajemnicy, od których faktycznie zależny jest efekt merceryzacji.

Pomimo więc, że temat merceryzacji jest stary, jednak nie przestaje on być aktualnym i ciekawym, zwłaszcza, jeżeli chodzi o techniczne wykonanie tego procesu. Dowodem tego jest niezliczona moc patentów, pojawiająca się nawet po dziś dzień. Powiem, że należy mieć długoletnie doświadczenie, aby móc się połapać w tym labiryncie patentów, mimo tak cennych

wskazówek, jakie znaleść możemy w dziełach Gardnera, Knechta, Rawsena, Loewentala, Witta i innych.

W czasach ostatnich daje się zauważyć u nas w kraju silny popyt na bawełnianą przędzę merceryzowaną, którą dawniej sprowadzano z zagranicy, a mianowicie: z Anglji, Czecho-Słowacji, Szwajcarji, Francji i t. d.

Z początku ciągle krytykowano wyrób krajowy, który ustępował zagranicznemu przedewszystkiem pod względem połysku, częstokroć jakoby ginącego po farbowaniu, to znowu pod względem miękkości, uchwytu, to znowu pod względem skrzypu (craquet). Dziś, o ile krajowa przędza merceryzowana ustępuje jeszcze zagranicznej, to wina leży nie w nieznajomości kunsztu merceryzacji, lecz w przędzy. Nie otrzymujemy w kraju odpowiednich wysokich gatunków bawełny egipskiej, przędza nie jest dostatecznie czesaną i nie posiada należnego luźnego skrętu. Wymagania zaś naszych fabrykantów często są niewykonalne a nawet groteskowe, przypominające chęć robienia owsa z ryżu.

Przędza merceryzowana, zwłaszcza wysokie numery 60, 80, 100, 120 podwójna, idzie na pończochy. Przemysł pończoszniczy w ostatnich miesiącach u nas w kraju silnie się rozwinął; już nawet na Starem Mieście powstała pono rodzima wytwórnia maszyn pończoszniczych.

Chcąc otrzymać tak zwaną wysoką merceryzację przędzy, t. j. wysoki połysk, należy przędzę robić z najlepszego gatunku bawełny egipskiej o długim, błyszczącym już w stanie surowym włóknie. Przędza winna być dokładnie czesaną, skręt winien być luźny, przędza dobrze opalaną (gazowaną).

Przed merceryzacją przędzę należy dobrze wygotować w ługu lub sodzie z dodatkiem oleju monopolowego lub tureckiego, aby łatwo się mogła zamaczać przy traktowaniu jej ługiem merceryzacyjnym.

Częstokroć atoli żądany jest kolor naturalny mako, wtedy nie wolno gotować w ługu lub sodzie, lecz przędzę parzą w słabym rozczynie sody lub wprost w wodzie lub też używają najrozmaitszych środków zmiękczających i powodujących łatwiejsze maczanie, jak olejów tureckich, Nekalu, Tetrakarnitu, Kontaktu i t. p.

Najlepsze rezultaty otrzymałem pod tym względem, używając Penetrolu.

Prządzę prałem na kijach w prawie wrzącej wannie, biorąc 2 *l* Penetrolu na dziesięć paczek, t. j, sto f. a. przędzy w ciągu 20 minut. Po przepraniu płócze się w zimnej wodzie, jak najdokładniej odwirowuje i merceryzuje. Wannę z Penetrolem można używać dalej, dodając do następnej partji 1 *l* Penetrolu. Należy jednak przedtem zebrać brudną pianę, powstającą wskutek zemulgowania wosku i tłuszczu bawełnianego, znajdującego się w przędzy. Dzięki Penetrolowi operacja przygotowania przędzy trwa łącznie z odwirowaniem 50 do 55 minut tak, że na maszynie merceryzacyjnej średniego typu, dającej w ciągu 8 godzin 500 f. a. przędzę nazajutrz można już oddać gotową do pakowania i ekspedycji. Pracując w ten sposób, przędzę otrzymuje

się mniej potarganą, elastyczniejszą, dzięki czemu pęka ona mniej podczas merceryzacji, przyczem idealnie macza się w ługu, a conajważniejsza, zyskuje się na czasie i robociźnie.

Luźno dodam, że Penetrol wspaniałe wyświadcza nam usługi przy odgotowywaniu odpadków osnów z tkanin, przy farbowaniu barwikami kadziowemi, siarkowemi a specjalnie bawełny surowej luźnej lub surowej przędzy. Farbowanie indantrenami otrzymuje się równiejsze i o 10 do 15% ciemniejsze. To samo daje się konstatować przy wytwarzaniu czerwieni griesheimowskiej na bawełnie luźnej lub przędzy.

Aby otrzymać równą merceryzację, należy tego samego dnia przędzę po odwirowaniu merceryzować, gdyż inaczej miejscami ona wysycha, a suche miejsca będą się merceryzować silniej. Podczas merceryzacji przędzę należy rozciągać jak najsilniej, gdyż, jak wiadomo, im więcej się ją wyciąga, tym większy otrzymuje ona połysk, stając się przytem cieńszą. Każda partja przędzy, winna być wypróbowaną na stopień dopuszczalny rozciągania.

Niektóre fabryki merceryzacyjne nie biorą odpowiedzialności za przędzę popękaną, inne zaś, stosując się do wytrzymałości przędzy, w odpowiednim stopniu ją merceryzują. Pierwsze cieszą się sławą lepszych merceryzatorów, będąc jednak zgrozą i utrapieniem przędzalników.

Ług winien pokazywać stężenie od 30 do 33^0 Bé. Temperatura ługu od 8 do 14^0 R. Można zacząć ługiem 33 stopniowym a w biegu rekompensować koncentrację zniżeniem temperatury lub też zacząć od 30, a potem przez dopływ mocniejszego ługu doprowadzić do 33^0 Bé. Chłodzić należy lodem lub zimną wodą bieżącą zapomocą wężownic umieszczonych w zbiorniku ługu i korycie.

Dodatki do ługu jak: alkohol, gliceryna etc. w celu lepszego maczania bawełny, zwłaszcza, gdy przedzę się penetroluje, są zbędne i kosztowne, powodując przytem słabszą merceryzację.

Ług winien być czysty, możliwie wolny od węglanów, glinu i żelaza. W tym celu należy przygotowywać rozczyn 50^0-wy, dawać mu się odstać i dopiero wtedy w miarę potrzeby rozcieńczać.

Baczną uwagę zwracać należy na usunięcie z przędzy ługu po merceryzacji. Dlatego też przy natryskiwaniu przędzy na maszynie merceryzacyjnej należy używać możliwie jak najgorętszej wody, natryski winny działać sprawnie i dlatego zarówno zimne jak gorące należy często kontrolować, gdyż łatwo się one zamulają i zatykają. Ponieważ, o ile mi wiadomo, nieme takiej maszyny merceryzacyjnej, któraby doszczętnie wymywała ług, należy przędzę przepłókać oddzielnie w wodzie prawie wrzącej a nakoniec skwasić najlepiej kwasem solnym o 1 do 2-ch gramach w litrze wody. Po przepłókaniu o ile wymaganą jest przędza miękka, bierze się ją znowu na Penetrol 1 do 2 *gr* w litrze, odwirowuje i suszy.

Dla otrzymania skrzypu, t. zw. craquet'u, przędzę po odwirowaniu bierze

się na mydło najlepiej marselskie lub Penetrol, odwirowuje się i puszcza na kwas winny lub mlekowy. Kwas octowy, często używany z powodu taniości, nadaje się mniej, gdyż skrzyp z czasem zanika. Zarówno mydło, jak i kwas należy po odwirowaniu nie spuszczać do kanału, lecz zbierać i używać dalej.

Aby nadać przędzy lepszy wygląd i połysk, należy ją nakoniec dobrze wytrzepać, suszyć i wygładzić.

W ostatnich czasach skonstruowałem z mechanikiem p. Emilem Szmidtem specjalną wygładzarkę, którą podaliśmy do patentu dla przędzy merceryzowanej. Działa ona w ten sposób, że przędza po wysuszeniu, posiadając 10 do 12% wilgoci, przechodzi w stanie silnie naprężonym między trzema żelaznemi cylindrami, z których dwa są silnie nagrzane. Dzięki tej operacji przędza zyskuje na wyglądzie, połysku i uchwycie.

Rozchód ługu wynosi od 200 do 300 *gr* na 1 f. a. przędzy, zależnie od maszyny merceryzacyjnej. Ług otrzymuje się z powrotem o stężeniu 1° Bé, który zużywa się w bielniku lub też do wygotowania przędzy.

Często kupcy żądają przędzy podwójnie merceryzowanej. Oczywiście, merceryzacja podwójna, zwłaszcza, gdy po raz drugi przędzę merceryzuje się w stanie wyciągniętym i suchym, daje rezultaty wspaniałe, ale zato kosztuje podwójnie.

Pozwolę sobie tutaj podać ciekawe wyniki badań wagi i wytrzymałości przędzy w stanie surowym, opalonym i merceryzowanym. Badania te wykonane zostały 23 marca b. r. przez p. Dyr. Pestkowskiego, któremu za pomoc wyrażam swe podziękownnie.

	Surowa	Opalona	Merceryzowana
Wytrzymałość	76.3	71.6	86.6
Numer przędzy	83	85½	86

Jak widać z powyższego zestawienia, waga przędzy stopniowo opada, a więc opalona w stosunku do surowej traci 3%, a merceryzowana w stosunku do opalonej 0.58%. Ogółem przędza surowa po merceryzacji straciła 3.61% na wadze.

Odnośnie do wytrzymałości, to opada ona o 6.16% w przędzy opalonej, zaś w przędzy merceryzowanej w stosunku do opalonej wzrasta o 21%. Ogółem przędza merceryzowana zyskuje 13.5% na sile. Wynik badań oparty jest na przędzy, pochodzącej z tych samych szpulek.

Tyle o merceryzacji przędzy, a teraz przejdziemy do merceryzacji sztuk.

Sztuki merceryzowałem w stanie surowym, odszlichtowanym, wygotowanym w ługu i stanie bielonym, t. j. chlorkowanym, na mokro i na sucho. W każdym wypadku sztuki należy dobrze opalać, gdyż to podnosi efekt połysku.

Do merceryzacji sztuk w stanie surowym najlepiej nadaje się stary

system n. p. I. P. Bemberga, polegająca na tem, że towar napawa się ługiem pod silnym ciśnieniem, mocno nawija się, pozostawia w spokoju 2 godziny, potem dopiero rozszerza się i płócze na ramie. W ten sposób towar najlepiej przepaja się ługiem i merceryzuje.

Później zaczęto kombinować w tym samym celu i jednocześnie dla zwiększenia wydajności dwie połączone ze sobą napawaczki przy zwykłych maszynach łańcuchowych z rezultatem dodatnim.

Merceryzowanie towaru surowego ma jeszcze i tę stronę dodatnią, że zbędnem jest dokładne odługowanie sztuk a silnie alkaliczne idą one wprost do kotła do gotowania. Tak pracowaliśmy w Man. Kuwajewskiej w Iwanowie Wozniesieńsku i częściowo u Konszyna.

Na maszynach innych systemów towar surowy przepaja się ługiem gorzej i tutaj dodatek alkoholu lub gliceryny do ługu merceryzacyjnego jest wskazany, co jednak podraża ten proces.

Znacznie łatwiej przepaja się ługiem i otrzymuje się większy połysk, gdy towar jest odszlichtowany, czy to zapomocą diastazy, czy fermentu, czy też gotowania w ługu w kotłach pod ciśnieniem.

Lepszy efekt merceryzacji otrzymuje się wtedy, gdy towar się bieli, t. j, kwasi i chlorkuje dopiero po merceryzacji, a nie przedtem.

Sztuki merceryzuje się na mokro, jak przędzę, silnie odżęte na maglach hydraulicznych albo też na sucho. W ostatnim wypadku otrzymuje się merceryzację równiejszą i pełniejszą, w pierwszym na mokro, pracuje się ekonomiczniej, gdyż zaoszczędza się jedno suszenie, ale należy baczną uwagę zwracać na niebezpieczeństwo zmienności stężenia ługu przez wprowadzoną doń pozostałą w sztukach wodę.

Ług bierze od 30 do 36° Bé. Temperatura, jak przy przędzy, czystość ługu również.

Ważnym warunkiem otrzymania wysokiego połysku jest szerzenie jak największe po napojeniu ługiem towaru a następnie w tym stanie dokładne przemycie wodą wrzącą zapomocą natrysku z góry i z dołu lub też zanurzenie we wodzie wrzącej. Jeszcze lepszy efekt otrzymuje się przez przemycie towaru nie wodą a rozcieńczonym ługiem wrzącym. Sposób ten deponowałem 3 stycznia r. 1913.

Ogromny wpływ na połysk ma również rozszerzenie sztuk przed merceryzacją.

Po przemyciu sztuk w celu ostatecznego odługowania przechodzą one przez aparat Mattera, składający się ze skrzyni żelaznej napełnionej parą. Temperatura winna być nie niższą od 80° R., gdyż wtedy ług, tracąc swą adhezję do włókna, łatwo się zeń wymywa i towar wychodzi zupełnie neutralnym, nie reagującym na fenolftaleinę.

Po wyjściu z odługiwacza Mattera towar albo suszy się wprost, albo też przepuszcza przez słaby kwas siarkowy na 0.5° Bé, w celu usunięcia

śladów żelaza i płócze się. W aparacie Mattera ważnym jest, aby para energicznie uderzała w towar i aby przy wyjściu towaru przed jego odżęciem sprawnie działał natrysk z wodą gorącą. Ług otrzymuje się z powrotem do 100% w postaci 4 do 8°-go rozczynu. Dzięki temu, że w aparacie Mattera powietrze, a więc tlen i kwas węglowy są nieobecne, tworzenie się oksycelulozy i nieużytecznych węglanów jest wykluczone. Ług zwrotny używa się do gotowania towaru w bielniku, do fabrykacji mydła, octanu sodu, do nastawiania ługu merceryzacyjnego i t. d.

Nieboszczyk mechanik Jules Matter, który, pracując ze mną u Schliper-Bauma w Laakenie, zrealizował podaną przeze mnie myśl odługowania towaru w parze i za pomocą pary, zbudował również prosty a może najlepszy i najtańszy przyrząd do stężania ługu, polegający na tem, że ług odparowywał się w próżni, ściekając przez szereg żelaznych płyt, ogrzanych zapomocą pary umieszczonych jedna nad drugą.

System Jeanmaire'a-Weltera, polegający na tem, że towar przepuszcza się po ługu na ogromny bęben żelazny o chropowato ostrej powierzchni, która nie daje kurczyć się sztuce, doznał fiaska, gdyż psuje powierzchnię towaru, daje mniejszy połysk, a bęben szybko rdzewieje. Maszynę taką przed kilkoma laty kazałem z fabryki usunąć i oddać na szmelc.

W celu otrzymania większej produkcji przed 13-ma laty zacząłem merceryzować dwa płótna towaru jedno na drugiem; z początku na maszynie merceryzacyjnej Weissbacha (Palmer), a następnie na zwykłej łańcuchowej Haubolda. Pomimo, iż sposób ten był deponowany przeze mnie 3-go stycznia 1913 roku i opublikowany w Melliandzie 16 marca 1921 roku, gdzie była mowa o przemywaniu towaru zapomocą gorącego ługu rozcieńczonego, pewna szwajcarska fabryka przed 3-ma laty, reklamując swą maszynę bez łańcuchów, polegającą na zastosowaniu szeregu rozszerzaczy Mycocka, podaje, jako swoją nowość, możność merceryzowania tkanin podwójnie i szeroko rozpisuje się o przemywaniu towaru silnie alkalicznego za pomocą gorącego ługu.

Dotychczas mowa była o t. zw. merceryzacji pełnej. Na zakończenie pozwolę sobie podać kilka spostrzeżeń i artykułów, gdzie rozchodzi się nietyle albo nietylko o połysk.

W Rosji w fabryce Połuszyńskiej robiłem masowo t. zw. niemiecki kub, t. j. farbowałem indygo bardzo ciemne, dochodzące do odcienia brązowego w ten sposób, że towar wprost z krosna puszczałem na maszynę merceryzacyjną na ług 20-stopniowy i po wyjściu z aparatu Mattera suszyłem, puszczałem cztery razy na kadź indygową a następnie drukowałem białą rongalitową z dodatkiem blanc fix, żółtą, niebieską i zieloną. Tak ciemny odcień indyga otrzymywało się dzięki nietylko merceryzacji, ale i wytworzonej ze szlichty aparatynie.

Ciekawem jest ze wszech miar stosowanie słabej merceryzacji przy

zafarbowaniu martwej bawełny. U Schlieper-Bauma przepuszczaliśmy stale sztuki farbowane indygiem przez ług 12—15 stopniowy. W ten sposób otrzymywało się nietylko zafarbowanie białych centek, lecz indygo mniej smarowało przy tarciu, było ciemniejsze i ładniejsze. Pasaż taki, lub mocniejszy, prawie zawsze pomaga w wypadku, gdy towar farbowany barwnikami bezpośredniemi wykazuje martwe włókna.

Przy bieleniu sztuk kolorowo tkanych (indantren) dobrze jest puścić je po diastazowaniu przez mniej lub więcej stężony ług; wtedy towar dzięki zmydleniu tłuszczu, pochodzącego ze szlichty, łatwiej bieli się za pomocą chloru.

Krótki, zbity, gęsty włos na towarze drapanym a przytem ładną czerń Prudhomme'a, nieosłabiającą włókna, gdyż w tym wypadku można stosować czerń o 30% słabszą, otrzymałem dzięki merceryzacji na 20° Bé.

Ochrony na czerni lub pod czernią Prudhomme'a (enlevage, reservage) otrzymują się za pomocą barwników indantrenowych, kadziewych i siarkowych znacznie łatwiej i lepiej na towarze merceryzowanym.

Wracając do wypowiedzianego na początku założenia, iż najdrobniejszy przyczynek, mający na celu wzmożenie i dobro naszej wytwórczości, zwłaszcza w obecnym kryzysie, jest wskazany, zakończę słowami:

Feci, quod potui — faciant meliora potentes!

KETOLE.

Technologja chemiczna drzewa wzbogaciła się o nową metodę zużytkowania z odpadów drzewnych, szczególnie drzew liściastych. Jest nią otrzymywanie odpadów drzewnych całego szeregu ketonów, tak zwanych „ketoli." Prasa zagraniczna żywo zajmuje się omówieniem szczegółów technicznych tej fabrykacji a zarazem zastosowania jej produktów.

Zasada fabrykacji ketoli przedstawia się następująco: Rozdrobniony materjał, zawierający cellulozę poddaje się w autoklawach zcukrzeniu analogicznie, jak się to czyni z drzewem przy przeróbce na alkohol. Następnie odfermentowuje się węglowodany specjalną rasą grzybków na kwas masłowy w obecności węglanu wapnia i otrzymaną sól wapniową kwasu masłowego praży w piecach takich, jak octan wapnia na aceton. Nie otrzymuje się jednak tutaj jednego produktu lecz mieszaninę różnych ketonów, wrzących od 60° — 200° *C*, którą się następnie rozfrakcjonowuje.

Ketole są nadzwyczajnym rozpuszczalnikiem a ich zdolność rozpuszczania jest tem większa, im wyższy punkt wrzenia obranej frakcji. Rozpuszczają one gumy, żywice i jej etery, rezynaty, kauczuk, oleje i olejki roślinne, wszelkie węglowodory, parafinę, tłuszcze nawet trójnitrocellulozę bez pozostałości nierozpuszczalnej. Stąd też otwiera się dla nich droga zastosowań w fabrykacji zwykłych i specjalnych lakierów, jedwabiu i skóry sztucznej, prochu bezdym-

nego, mas plastycznych, ekstrakcji różnych materjałów a pomiędzy innemi, ekstrakcji gliceryny z mydła niewysolonego*).

Również i kwas masłowy, otrzymany przez rozszczepienie kwasem siarkowym soli wapniowej, używany jest w przemyśle garbarskim i tkackim a znaleść może zastosowanie i w przemyśle fermentacyjnym. Estry kwasu masłowego metylowy, etylowy, amylowy służą bądź jako olejki eteryczne, bądź do sporządzenia cennych lakierów.

Zastosowania ketoli są zatem bardzo wielorakie a z czasem się z pewnością pogłębią.

Na razie brak danych o rentowności tej oryginalnej metody, jednak ilościowo wykazuje ona nadzwyczajnie dobre wydatki.

Polska powinna zwrócić baczną uwagę na tę rokującą wielkie nadzieje fabrykację. Posiadamy wielkie bogactwa leśne; praktyka wykazuje, że przeróbka mechaniczna drzewa pracuje co najwyżej z wydatkiem 40% masy drzewnej, resztę zaś stanowią nic lub mało wartościowe odpady i trociny, przydatne jednak do fabrykacji ketoli. Na Podkarpaciu znajduje się dużo starych drzewostanów bukowych, zbyt jednak niedostępnych i odległych od kolei tak, że przeróbka ich na drodze mechanicznej się nie opłaca, ponieważ transport materjałów tartych, o stosunkowo wysokiej masie a niskiej cenie wypada za drogo. Ketole jednak przedstawiają produkt o małej masie w porównaniu do surowca, z którego wyszły a ponadto produkt wysokocenny tak, że mogą znieść drogi transport kołowy.

Wojna poniszczyła i unieruchomiła nam dużo gorzelń oraz browarów. Z opisanej wyżej zasady fabrykacji ketoli wynika, że zakłady te po przeprowadzeniu pewnych adaptacji mogłyby przejść na fermentację masłową i wykorzystać w ten sposób istniejące a nieczynne zakłady. Znaleźlibyśmy tutaj rekompenzatę za szczuplejący coraz bardziej przemysł suchej destylacji drzewa.

Patenty na fabrykację Ketoli stanowią własność „Société des Procédés Lefranc et Cié“ we Francji.

Inż. Aleksander Waligóra.

ZE SPRAW ORGANIZACYJNYCH, GOSPODARCZYCH I HANDLOWYCH.

Elekcja Prezydenta Mościckiego. — Traktat handlowy polsko-niemiecki. — „Dix ans d'efforts scientifiques“.

Najbardziej aktualnem zdarzeniem, którego doniosłość jest zresztą ogólno-państwową, lecz które wśród chemików polskich specjalnie serdecznem odbiło się echem, było powołanie w dn. 1 czerwca r. b. na wysoką godność Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej — najwybitniejszego współczesnego polskiego chemika, prof. Ignacego Mościckiego. Prof. Mościcki zapisał się

[1]) Ekstrakcję gliceryny ketolami zgłoszono do ochrony patentowej.

dobrze nietylko zresztą w dziejach nauki polskiej, lecz również na terenie przemysłu, oraz współdziałając organizacyjnie ze Związkiem Przemysłu Chemicznego. To też instytucja ta w dniu elekcji Prezydenta wystosowała do niego następujące pismo:

„Panie Prezydencie, Związek Wielkiego Przemysłu Chemicznego Państwa Polskiego, z którym Pan, Panie Prezydencie, współpracował od chwili jego powstania — ku rozwojowi przemysłu chemicznego na ziemiach polskich — dziś, gdy Wola Narodu powołała Pana na najwyższą godność Rzeczypospolitej: składa szczere powinszowania i gorące życzenia, by ideały prawdy i pracy, którym hołdował Pan, Panie Prezydencie, w ciągu swej długoletniej działalności naukowej, przemysłowej i społecznej — stały się również naczelnem hasłem Narodu i Państwa".

Jak wiadomo, od kilkunastu miesięcy toczą się rokowania w sprawie zawarcia traktatu handlowego z Rzeszą Niemiecką. Negocjacje te posiadają zwłaszcza dla przemysłu chemicznego olbrzymią doniosłość, gdyż Niemcy — kraj o szczególnie rozwiniętej produkcji chemicznej — z natury rzeczy domagać się musi daleko idących zniżek od ceł autonomicznych przy przywozie do Polski fabrykatów niemieckiej wytwórczości chemicznej. Ponieważ jednak posiadamy w Polsce wiele zakładów przemysłu chemicznego, działających w nad wyraz trudnych warunkach konkurencyjnych z wytworami niemieckiemi, więc też daleko idące zniżki konwencyjne, redukujące znacznie obecną ochronę celną byłyby równoznaczne z przekreśleniem dalszych możliwości rozwojowych polskiego przemysłu chemicznego, a nawet w wielu wypadkach zmusiłyby istniejące obecnie zakłady do całkowitej likwidacji. Przedmiotem pertraktacyj są żądania obydwu stron, dotyczące ustępstw od obowiązujących w tej chwili autonomicznych stawek celnych. O ile żądania polskie są nieznaczne i dotyczą kilku zaledwie pozycyj, wyłącznie prawie w zakresie wytworów przemysłu górnośląskiego, o tyle żądania niemieckie są nader różnorodne i liczne, przyczem propozycje dotyczące wysokości zniżek wynoszą przeciętnie 60 do 70% obecnego cła, niejednokrotnie zaś Niemcy domagają się zniżki wynoszącej 100% stawki autonomicznej. Daje się również zaobserwować charakterystyczne zjawisko, że żądania niemieckie częstokroć nie dotyczą półfabrykatów bezwzględnych (naprz. octan wapnia) lub względnych (naprz. przędza jedwabiu sztucznego) — lecz wyrobów gotowych, jak kwasu octowego, lub przędzy jedwabnej, nawiniętej na szpule, kanetki i t. p. Tendencja takiego stawiania sprawy jest aż nadto oczywista: chodzi tu o działanie podwójne. Naprzód więc zniszczyć należy przemysł przetwórczy, gdy zaś ten — nie mając żadnych możliwości rozwojowych — przestanie produkować, tem samem zaniecha nabywania półfabrykatów od przemysłu wytwórczego, który wobec braku nabywców znajdzie się w sytuacji uniemożliwiającej mu egzystencję. Jeżeli więc żądania niemieckie dotyczą daleko idących zniżek celnych na tkaniny ze sztucznego jedwabiu i jedwab konfekcjonowany, to w tym celu, aby nie dopuścić do rozwoju jedwabniczego przemysłu tkackiego, wyrobów dzianych i konfekcjonowania, w dalszej zaś konsekwencji — aby produkcja przędzy

sztucznego jedwabiu znalazla się bez odbiorców w Polsce. Jeśli Niemcy domagają się zredukowania poniżej minimalnej ochrony celnej obecnie obowiązującej stawki na tekturę smołowcową, to — przez zalanie rynku polskiego papą dachową pochodzenia niemieckiego uniemożliwi się fabrykację tego artykułu w Polsce, zaś brak nabywców na smołę preparowaną zmusi koksownie do zmniejszania zakresu ich działalności nietylko w dziedzinie smoły preparowanej, lecz również całokształtu produkcji. Logicznie przeprowadzony plan obniżenia konwencyjnego stawek celnych polskich na artykuły chemiczne, częstokroć nieposiadających żadnego prawie znaczenia dla eksportu niemieckiego, szyty jest białemi nićmi. Nie może bowiem mieć żadnego wpływu na eksport z Niemiec do Polski obniżenie stawki celnej od takich artykułów, jak naprz. oleina, gdzie Niemcy partycypują w ogólnym imporcie do Polski w niespełna 15%, jak saletra wapniowa, gdzie Niemcy jako producenci nie są zupełnie zainteresowani, jak soda żrąca — do Polski prawie zupełnie niewwożona i t. d. Chodzi więc zupełnie o co innego, mianowicie o pozbawienie Polski możliwości rozwojowych w zakresie przemysłu, którego znaczenie i waga dla celów obrony Państwa dosadnie zostały stwierdzone w czasie ostatniej wojny. Dlatego też Niemcy podkreślają wielką dla nich doniosłość otrzymania zniżek konwencyjnych na barwniki, środki lecznicze, związki azotowe. Uświadomienie społeczeństwa w zakresie wytwórczości chemicznej jest już posunięte tak daleko, że truizmem gospodarczym i państwowym dziś byłoby dowodzenie niezbędności rzeczonych przemysłów. Chodzi więc tylko o to, by świadomość grozy i niebezpieczeństwa, jaką pociągnąć mogłoby za sobą daleko idące zniżki konwencyjne na rzecz niemiecką — przeniknęła kompetentne w zakresie zawierania traktatu handlowego sfery, i by nie poświęcić doniosłej dziedziny przemysłu chemicznego — jako rekompensaty za złudne częstokroć zdobycze.

Polski przemysł chemiczny produkuje drożej niż niemiecki. Składa się na to cały szereg przyczyn. Przedewszystkiem więc fabrykacja chemiczna w Polsce podlega już opłacaniu całego szeregu świadczeń państwowych, komunalnych i społecznych, które w Niemczech stosowane są w wymiarze znacznie niższym. Okoliczność ta jest zresztą dobrze znana ogółowi i stanowi jeden z czynników, wpływających na podwyższenie kosztów produkcji w Polsce. Pozatem zważyć trzeba korzystne położenie fabryk niemieckich nad drogami wodnemi, po których transport kalkuluje się znacznie taniej, niż na drogach lądowych. W dalszym ciągu Niemcy korzystają z siły wodnej jako źródła energji, utylizują bogate pokłady węgla brunatnego, eksploatowane odkrywkowo, gdy tymczasem Polska pracować musi na węglu kamiennym, dowożonym nie — jak w Niemczech — kanałami, lecz kolejami. Jeżli w dalszym ciągu zważyć olbrzymią produkcję niemiecką (naprz. produkcja chlorku wapna w jednej tylko fabryce Griesheim — Elektron jest ca. 20 razy większa od konsumcji polskiej tego artykułu) rozkładającą koszty handlowe na wielkie ilości wytworzonych fabrykatów i porównać ją z niewielkiem zakresem wytwórczości polskiej — okaże się wówczas, że i ta okoliczność powoduje wzmożenie własnych kosztów produkcji. Wreszcie, najpoważniejsza bodaj okoliczność: stopa procentowa wynosi w Polsce 30% rocznie, w Niemczech 9 do 12%.

To wszystko — rzeczowe argumenty, konkretnie przemawiające przeciwko udzielaniu daleko idących zniżek konwencyjnych na artykuły chemiczne, wytwarzane w Polsce. Nasuwa się jednak pytanie, czy nie mamy dawać żadnych ustępstw w zakresie przemysłu chemicznego? Odpowiedź na to jasna: istnieje pewna część artykułów chemicznych w Polsce niewytwarzanych i nie mających

widoku rychłego rozpoczęcia produkcji. Jest to dziedzina, w której pewne zniżki konwencyjne byłyby możliwe, zaznaczyć jednak należy, że nie mogą one iść zbyt daleko — by nie zamknąć drogi rozwojowi wytwórczości chemicznej w nowych kierunkach.

Od pewnego czasu toczą się w Berlinie rokowania, mające na celu omówienie wzajemnych żądań w zakresie taryfowo-celnym. Jest to tymczasem wymiana opinji, jednak od szczegółowych rozważań niewątpliwie nie dzieli nas termin zbyt odległy. Podstawową dyrektywą przemysłu chemicznego jest konieczność brania pod uwagę przez czynniki decydujące wielkiego znaczenia wytwórczości chemicznej, jakie posiada ona dla każdego kraju i zrozumienie tendencji żądań niemieckich zmierzających ku zniszczeniu tego przemysłu w Polsce.

Oddawna oczekiwane dzieło, ilustrujące postępy chemji w ciągu ostatniego 10-ciolecia, ukazało się w ostatnich dniach nakładem francuskiego miesięcznika „Chimie & Industrie“. Dzieło to, pod tytułem „Dix ans d'efforts scientifiques et industriels. 1914-1924“, obejmuje wszystkie dziedziny chemji teoretycznej i technologji chemicznej w opracowaniu najwybitniejszych chemików francuskich. Tak więc artykuł ogólny o chemji wyszedł z pod pióra członka Instytutu M. G. Urbain; artykuł o azocie napisał prof. M. C. Matignon; o terapji chemicznej — dyrektor instytutu Pasteura, M. E. Fourneau; o żywicach — dyrektor Instytutu Sosny — M. G. Dupont; o chemji i przemyśle — M. D. Berthelot, i t. d. Wszystkie artykuły zostały opracowane przez najwybitniejszych fachowców i zawierają nietylko współczesne poglądy na omawiane dziedziny nauki i przemysłu, nietylko wskazując postępy, dokonane w ciągu 10-ciolecia, lecz również podają interesującą statystykę zwłaszcza w zakresie przemysłowym. Książka zawiera cały szereg szkiców technicznych i wykresów statystycznych, ilustrujących podane wiadomości.

Wydana jest bardzo starannie, zaś o obfitości materjału świadczy 1.547 stron tekstu formatu dużej ósemki.

Patrząc na to wybitne dzieło wydane przez Francuzów, rodzi się myśl, kiedy na terenie Polski uda się — jeśli nie opracować i zrealizować podobną ideę — to przynajmniej stworzyć takie warunki dla fachowej pracy chemicznej, by mogła ona bez troski o dzień jutrzejszy prowadzić działalność w szeroko zakreślonych ramach technologji chemicznej.

Inż. Tadeusz Zamoyski.

Wydawca: **„Chemiczny Instytut Badawczy“, Lwów.**
Redaktor odpowiedzialny: **Prof. Dr. Kazimierz Kling.**

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
pod zarządem Józefa Ziembińskiego.